

UNIVERSITÀ DI PISA



SCUOLA DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

**Effetto dei trattamenti termici sul comportamento
degli acciai inossidabili supermartensitici
in ambienti sour**

Relatori:

Prof. Renzo Valentini

Prof. Marco Beghini

Candidato:

Linda Bacchi

Anno Accademico 2013-2014

Indice

I	Stato dell'arte	5
1	Introduzione	6
2	Struttura degli acciai inox supermartensitici	8
2.1	Tattamento termico dell'acciaio 16Cr5NiMo	11
3	Interazione idrogeno-metallo	13
3.1	Penetrazione dell'idrogeno	13
3.1.1	Fase gassosa	13
3.1.2	Fase liquida	13
3.2	Diffusione dell'idrogeno	16
3.3	Solubilità e trappole	17
3.3.1	Tipologie di trappole	18
3.3.2	Reversibilità e irreversibilità	19
4	Danneggiamento da idrogeno	21
4.1	Attacco da idrogeno	21
4.2	Formazione di bolle di idrogeno e formazione di idruri	22
4.2.1	Formazione di bolle di idrogeno	22
4.3	Infragilimento da idrogeno HE	25
4.3.1	Sulfide Stress Cracking	29
4.3.2	Hydrogen Induced Cracking	36
4.3.3	Modelli teorici	36
4.3.4	Formazione di idruri	39
II	Attività sperimentali	40
5	Metallografia	41
5.1	Preparazione del campione	41
5.2	Attacco metallografico	41
5.3	Microscopia ottica	42
5.4	SEM	44

6	Prove di permeazione dell'idrogeno	45
6.1	Prove di permeazione elettrochimica con HELIOS II	45
6.1.1	Preparazione dei campioni per HELIOS II	46
6.2	Modello matematico	46
6.2.1	Analisi dimensionale e adimensionalizzazione	48
6.3	Elaborazione dei dati	48
6.3.1	Calcolo di D_{eq}	49
6.4	Esito delle prove di permeazione	50
7	Procedura sperimentale di idrogenazione dei campioni	51
7.1	Idrogenazione secondo NACE TM0177	51
7.2	Predrogenazione dei provini	51
7.2.1	Idrogenazione per immersione NACE A modificata	51
7.2.2	Idrogenazione elettrochimica con corrente catodica imposta	52
7.2.3	Idrogenazione con anodo sacrificale	53
7.3	Lettura del contenuto di idrogeno	54
8	Prove di solubilità	55
8.1	Determinazione di C_0	55
8.2	Risultati delle prove di solubilità	56
8.3	Diffusione nei provini per SSRT	57
9	Prove <i>Slow Strain Rate</i>	60
9.1	Prove secondo la normativa ASTM F 519 con microprovini	60
9.1.1	Risultati delle prove di trazione sui microprovini	61
9.2	Frattografia	65
9.2.1	Gruppo X	68
9.3	Provini cilindrici secondo normativa ASTM G 129 e NACE TM0198	69
9.3.1	Macchina di prova	69
9.3.2	Provino per SSRT	71
9.3.3	Esito delle prove	71
9.3.4	Frattografia	73
10	Prove di <i>Thermal Desorption Spectrometry</i>	75
10.1	Energia di attivazione	75
10.2	Esito delle prove di desorbimento	76
11	Coefficiente di incrudimento istantaneo	79
12	Conclusioni	81
III	Appendici	82
A	Editor di matlab	83
A.1	Metodo dei trapezi	83
A.2	Integrale della funzione errore ierfc	84

A.3	Distribuzione di concentrazione in una piastra infinita	85
A.4	Distribuzione di concentrazione in un cilindro infinito	86
B	Strumentazione	87
B.1	Potenzio stato	87
B.2	Determinatore d'idrogeno	89
B.2.1	Modalità operativa	89
B.3	Microscopio ottico metallografico	89
B.4	SEM	90
B.4.1	Descrizione dell'apparato	90
C	Teoria dei piccoli campioni	93
C.1	Stima dell'intervallo di confidenza	93
C.1.1	Analisi statistica dei risultati	95

Parte I

Stato dell'arte

Capitolo 1

Introduzione

Gli acciai inossidabili supermartensitici (a basso tenore di carbonio e aggiunte di Molibdeno) presentano caratteristiche meccaniche, saldabilità e resistenza a corrosione necessari alle applicazioni quali ad esempio le giranti di compressori operanti in ambienti *sour*, ma anche tubazioni *offshore*, eliche navali e componenti di aeromobili.

Le nuove varianti del più tradizionale $13Cr4Ni$, hanno contenuto di cromo superiore al 15% e sono state studiate per aumentare la resistenza a corrosione. É stato inoltre aggiunto molibdeno in concentrazioni comprese tra $0.5 \div 2\%$ in funzione del campo applicativo. Il miglioramento della resistenza a corrosione e della duttilità necessitano infatti di una struttura il più possibile omogenea, con quantitativi molto limitati di ferrite δ , buona temprabilità e temperatura di fine trasformazione martensitica M_f vicina a temperatura ambiente.

L'acciaio $16Cr5NiMo$ (denominato VIRGO 38), è un acciaio inox supermartensitico appartenente a questa nuova classe di acciai, la sua composizione chimica è descritta in Tabella 1.1.

% C	% Cr	% Ni	% Mo _{max}	% S _{max}	% P _{max}	% V _{max}
0.030 ÷ 0.045	15 ÷ 17	4.0 ÷ 5.0	0.15	0.005	0.020	0.080
% Ti _{max}	% N	% Mn _{max}	% Si _{max}	% Al _{max}	% Cu _{max}	
0.015	0.020 ÷ 0.040	0.80	0.060	0.040	0.15	

Tabella 1.1: Specifiche GE O& G di composizione chimica per l'acciaio VIRGO 38.

Questa classe di acciai, in seguito al trattamento di bonifica, presenta una microstruttura costituita da martensite α' rinvenuta (con costante di reticolo circa pari a 1, molto vicina a un CCC, per la minima presenza di carbonio), austenite residua γ_r e ferrite δ . La presenza di austenite residua caratterizza questa nuova classe di acciai, e il suo scopo è quello di migliorare la tenacità rispetto ai $13Cr4Ni$.

VIRGO 38 è impiegato per la realizzazione di giranti di compressori centrifughi (Figura 1.1) che operano in ambienti *sour*, caratterizzati cioè dalla presenza di acido solfidrico H_2S in fase acquosa.

La presenza di solfuri costituisce una condizione di lavoro molto gravosa per gli acciai, in quanto può dar luogo a fenomeni di *Hydrogen Embrittlement* (HE) e *Sulfide Stress Cracking* (SSC), causando il cedimento del macchinario (si veda il capitolo 4).

Gli standard NACE MR0175 impongono per gli acciai 13Cr4Ni, da impiegare in ambienti sour, una durezza massima pari a 23 HRC. Per quanto riguarda gli acciai della classe 16Cr5NiMo le attuali normative interne alle aziende che operano nel settore petrolchimico impongono un limite di 28 HRC. Vi sono inoltre le seguenti restrizioni:

- tensione di snervamento $R_{P0.2}$ minimo 620 MPa;
- tensione di rottura massima 880 MPa.

Soddisfare i requisiti di durezza NACE riducendo ulteriormente il tenore di carbonio comporta contemporaneamente un decremento delle altre caratteristiche meccaniche al di sotto dei valori da specifica.

Il contenimento della durezza finale in questi acciai richiede quindi una scelta accurata delle procedure di rinvenimento: l'aggiunta di nichel deprime la temperatura di austenitizzazione Ac1 in riscaldamento, e questo impone rinvenimenti a temperature relativamente basse per non incorrere nella formazione di eccessive quantità di austenite di reversione γ_{rev} , che potrebbe diventare instabile in raffreddamento e trasformandosi (anziché in austenite residua γ_r a temperatura ambiente) in martensite vergine determinerebbe un incremento di durezza.

Il presente studio si propone di indagare gli effetti di varie temperature di rinvenimento sul comportamento dell'acciaio VIRGO 38, allo scopo di ottimizzare il trattamento termico di questa classe di acciai per la realizzazione di componenti operanti in ambienti sour.

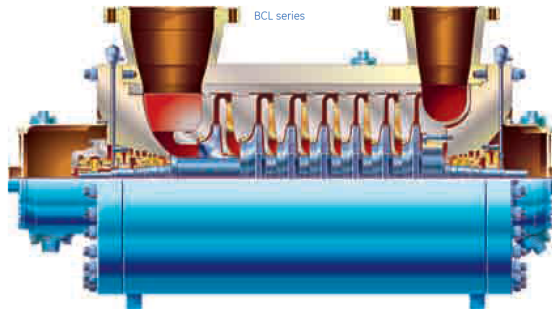


Figura 1.1: Compressore centrifugo operante con gas sour.

É stata svolta la seguente campagna di prove sperimentali:

- prove di permeazione elettrochimica mediante HELIOS II;
- prove di solubilità;
- prove di *Thermal Desorption Spectrometry* (TDS);
- prove di *Hydrogen Induced Cracking* (HIC);
- prove meccaniche *Slow Strain Rate* (SSRT).

Capitolo 2

Struttura degli acciai inox supermartensitici

Come suddetto la presenza di una certa frazione di austenite residua caratterizza questa classe di acciai. La quantità di γ_r è difficile da prevedere in quanto è funzione di numerose variabili: composizione chimica dell'acciaio, velocità di riscaldamento, tempo di permanenza in temperatura, precipitazione di carburi di cromo, redistribuzione degli elementi di lega in temperatura e velocità di raffreddamento. Uno studio sull'evoluzione degli acciai inox supermartensitici durante il trattamento termico è stato condotto da Niederau [1], i cui risultati sono riportati in Figura 2.1.

Si nota che la frazione di austenite di reversione è una funzione crescente monotonicamente con la temperatura del trattamento di rinvenimento. Inoltre in Figura 2.2 sono riportati i risultati degli studi di De-ning *et al.* [2], che mostrano una crescita del contenuto di austenite residua all'aumentare del tempo di permanenza in temperatura.

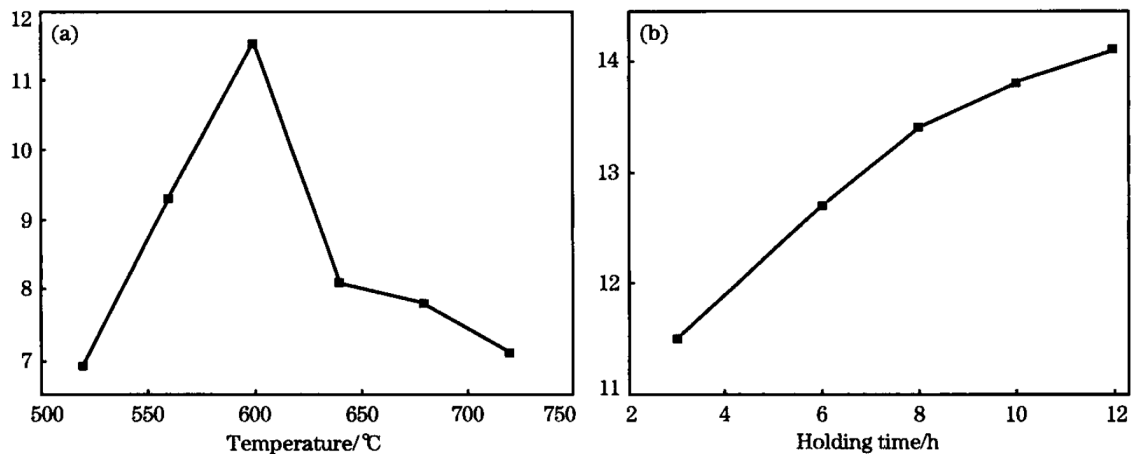


Figura 2.2: Contenuto di austenite residua per un acciaio 13Cr4NiMo (a) per differenti temperature di rinvenimento, (b) per differenti tempi di permanenza.

Tuttavia la stabilità di questa fase in raffreddamento può risultare insufficiente, e portare alla trasformazione di una parte di austenite in martensite vergine (con un conseguente

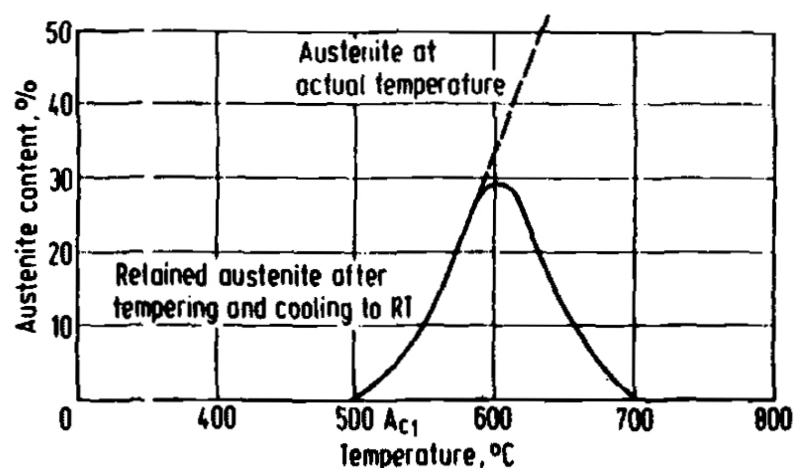


Figura 2.1: Contenuto di austenite di reversione durante il rinvenimento e di austenite residua dopo il raffreddamento a temperatura ambiente, per un acciaio inox 13Cr6Ni al variare della temperatura di rinvenimento.

aumento della durezza). Ecco che l'austenite residua presenta un massimo.

Secondo alcuni autori questo fenomeno è dovuto al progressivo impoverimento di nichel nella fase austenitica, conseguente all'aumento delle frazioni volumetriche della stessa, che comporta un aumento della temperatura di inizio trasformazione martensitica M_s .

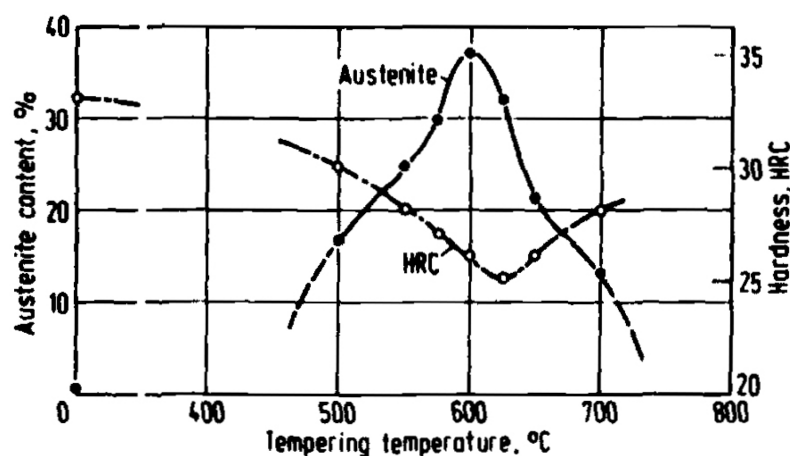


Figura 2.3: Contenuto di austenite residua e durezza HRC di un acciaio inox 16Cr5Ni al variare della temperatura di rinvenimento.

In Figura 2.3 è rappresentato l'andamento della durezza, che ha un carattere opposto a quello di γ_r , in quanto è legata alla ritrasformazione dell'austenite instabile in martensite vergine. Molti studi riportano la possibilità di un rafforzamento dell'acciaio anche per la precipitazione di carburi di cromo durante i rinvenimenti a temperature comprese fra 500°C e A_{c1} , con conseguente aumento della durezza secondaria in contrasto con l'effetto dell'austenite residua. A conferma di queste teorie vi sono dati sperimentali che mostrano come la conduzione di un secondo rinvenimento, sortisca un effetto non trascurabile, soltanto nel caso in cui, durante il primo rinvenimento, si sia formata nuova martensite.

Gli studi condotti con i raggi-X in temperatura, hanno mostrato come l'austenite di rever-
sione possa formarsi anche a temperature sensibilmente inferiori ad $Ac1$ nominale, questo
potrebbe essere spiegato in due modi differenti:

1. precipitazione nella matrice, e in special modo lungo i bordi degli aghi martensitici,
di carburi assai ricchi di cromo ($M_{23}C_6$), questi, impoverendo la matrice di cro-
mo provocano un locale arricchimento di nichel nella zona circostante con relativo
decremento di $Ac1$;
2. la pre-esistenza di austenite residua dopo tempra, in questo modo non sarebbe ne-
cessario superare le energie di attivazione per la nucleazione di nuova austenite,
risolvendosi in un semplice accrescimento di tale fase anche a temperature inferiori
all' $Ac1$ nominale.

Negli acciai al solo cromo (13% Cr) la temperatura di austenitizzazione si aggira intorno
a $810^\circ C$ ma si deve tener conto che la presenza di nichel nei nuovi inox supermartensitici
deprime $Ac1$ di $10 \div 30^\circ C$ ogni per cento in massa. Una stima di $Ac1$ ($^\circ C$) può essere
calcolata tramite la formula di Andrews:

$$Ac1 = 850 - 1500 (C + N) - 50 Ni - 25 Mn + 25 Si + 25 Mo (Cr - 10) \quad (2.1)$$

che restituisce per VIRGO 38, considerando il valor medio degli intervalli di concen-
trazione dei singoli elementi di lega, una $Ac1$ intorno ai $580^\circ C$.

E' noto che l'austenite residua in una matrice martensitica o ferritica può trasformarsi
in martensite quando il materiale è soggetto a deformazione plastica. Questo fenomeno
è stato recentemente osservato negli acciai inox supermartensitici da Karlsen *et al.* [3]
e può giocare un ruolo importante nell'infragilimento dell'acciaio, in quanto l'idrogeno
(più solubile nella fase austenitica) viene rilasciato nella matrice (in cui è meno solubile)
durante la trasformazione in martensite.

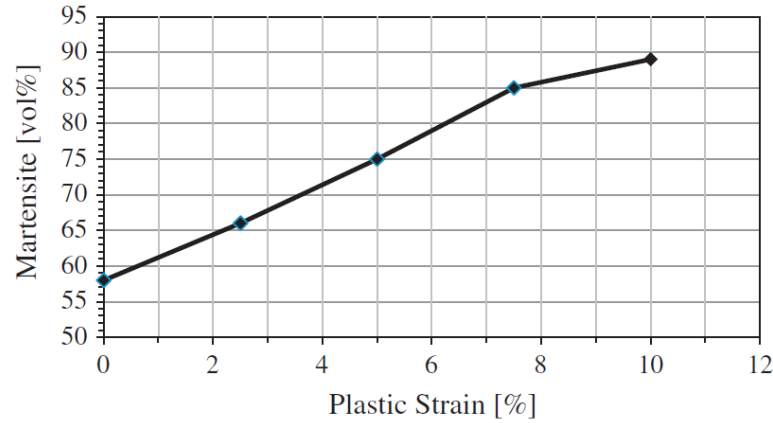


Figura 2.4: Martensite risultante dalla trasformazione di austenite in funzione della deformazione
plastica accumulata. Deformazione indotta per passi (2.5%) con uno *strain rate* pari a $10^{-6} s^{-1}$.

Una concentrazione tipica, a saturazione, in una microstruttura puramente martensi-
tica è 2 ppm e la tensione critica di coesione pari a circa 1500 MPa, mentre nell'austenite

Codice ID	Solub.	Mezzo di tempra	1° Rinv.	2° Rinv.	Mezzo di raffredd.
I 1500	1020 °C 2 h	olio	580 °C 2 h	540 °C 2 h	aria
O			630 °C – 2 h		
X			670 °C – 2 h		
1400 1600			620 °C 2 h	600 °C 2 h	

Tabella 2.1: Trattamenti termici effettuati sui semilavorati da cui sono stati ricavati i campioni. I gruppi I, O, X e 1600 sono caratterizzati da elevatissima purezza, mentre 1400 e 1500 sono contengono più inclusioni.

residua in una struttura martensitica (come nei SMSS) la concentrazione di idrogeno può arrivare a 10 *ppm*, che successivamente alla trasformazione si trovano nella struttura martensitica con una riduzione della tensione critica di coesione fino alla metà di quella del primo caso. Dunque la presenza di austenite residua influenza la tensione di soglia per il fenomeno dell'HIC.

2.1 Trattamento termico dell'acciaio 16Cr5NiMo

Sui semilavorati delle giranti realizzati in VIRGO 38, da cui sono stati successivamente ricavati i campioni per le prove sperimentali, sono stati effettuati i trattamenti riportati in Tabella 2.1.

Il trattamento di solubilizzazione viene eseguito a tale temperatura per assicurare la dissoluzione dei carburi di cromo $Cr_{23}C_6$ (che causano la sensibilizzazione degli acciai inox alla corrosione) formati durante il trattamento di distensione del forgiato (effettuata a una temperatura di 700 °C).

La tempra sub-zero ha invece lo scopo di minimizzare l'eventuale frazione di γ_r a temperatura ambiente.

I trattamenti di rinvenimento successivi alla tempra, come suddetto, sono molto critici in relazione alla difficoltà di prevedere le proporzioni delle fasi della microstruttura risultante. Il primo rinvenimento è stato effettuato a varie temperature nell'intorno di Ac1 allo scopo di formare diverse quantità di austenite di reversione, e di conseguenza, presumendola stabile in raffreddamento, di austenite residua.

Ridurre la durezza rispetto al 'come temprato' anche tramite il mantenimento di una certa quantità di γ_r , consente inoltre di migliorare la resistenza a SSC e HE dell'acciaio. Avendo una struttura CFC infatti, l'austenite funge da trappola per l'idrogeno, limitando la possibilità che questo possa diffondere all'apice di cricche, e riduce i gradienti di segregazione agli ex-bordi di grano austenitici (sensibilizzazione dell'acciaio inox) in quanto i carburi di cromo sono più solubili in questa fase.

L'austenite di reversione è solitamente considerata molto stabile in raffreddamento in ragione di un forte arricchimento (per diffusione) di nichel e di altri elementi gammageni (manganese, carbonio).

In Figura 2.5, si riportano i valori misurati di austenite residua (con relativa banda di dispersione) e di durezza Brinell in funzione delle temperature di primo rinvenimento.

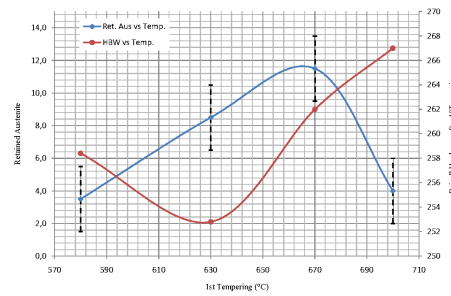


Figura 2.5: Contenuto di austenite residua e andamento della durezza in funzione della temperatura del primo rinvenimento.

Dagli studi condotti al TEM l'austenite residua si presenta come isole allungate sui *lath* martensitici, come isole all'interno degli stessi oppure sui bordi dell'ex-grano austenitico.

Dunque è necessario raggiungere temperature abbastanza alte da ottenere un sufficiente rinvenimento, ma non troppo alte da indurre la formazione di eccessiva austenite di reversione, che potrebbe altrimenti destabilizzarsi in martensite vergine durante il raffreddamento.

Per VIRGO 38 è stato quindi effettuato un secondo trattamento di rinvenimento (a temperatura inferiore al primo rinvenimento) al fine di ridurre il rischio di durezza eccessive.

Capitolo 3

Interazione idrogeno-metallo

3.1 Penetrazione dell'idrogeno

L'ingresso dell'idrogeno nei metalli è il primo passo nell'infragilimento da idrogeno, che di per sé è un processo complicato dipendente da molti parametri.

3.1.1 Fase gassosa

Le principali fasi nell'interazione gas-solido sono tre:

1. adsorbimento fisico;
2. adsorbimento chimico;
3. assorbimento.

L'adsorbimento fisico è il risultato delle forze di Van der Waals tra la superficie e l'idrogeno, corrisponde alla formazione di un fluido multistrato. Questo processo è completamente reversibile, avviene istantaneamente ed è accompagnata da una variazione di entalpia pari al calore di condensazione dell'adsorbente gassoso ($\pm 20 \text{ kJ/mol}$).

Nella fase di adsorbimento chimico si verifica una reazione chimica tra gli atomi in superficie e le molecole adsorbenti, dato che a *corto raggio* sono coinvolte solo forze chimiche, limitando l'adsorbimento a un monostrato. Da misure dell'entalpia di formazione del legame $M-H$ si è concluso che tale legame è di tipo covalente con parziale carattere anionico. In questa fase la dissociazione di idrogeno su metalli di transizione (il calore di adsorbimento) è correlata alle energie di legame delle coppie $M-H$ e $H-H$.

L'ultimo passo, assorbimento, comporta l'incorporazione dei prodotti dell'adsorbimento chimico nel reticolo del metallo. L'interazione chimica tra idrogeno e il reticolo del metallo di transizione deve comportare un legame covalente polarizzato. Applicando i principi di elettronegatività di Pauling, poi lo stato dell'idrogeno nel reticolo è essenzialmente H^- .

3.1.2 Fase liquida

Vi sono molti casi in cui i metalli possono contenere quantità considerevoli di idrogeno derivato da ambienti acquosi. Il più noto, e più importante, è l'ingresso di idrogeno nell'acciaio durante la sua dissoluzione in acidi forti: reazione accompagnata dalla formazione di

idrogeno gassoso. Meno efficienti a questo proposito sono le reazioni che si verificano tra metalli e soluzioni neutre o alcaline (per esempio tra una superficie metallica e un sottile strato di aria satura di acqua di condensa).

Va sottolineato che l'interfaccia metallo/elettrolita acquoso è più complicata di quella metallo/gas. Tale complicità è principalmente causata dalla presenza di una fitta rete di dipoli di acqua contenuta nella soluzione elettrolitica, e dalla “competizione” di adsorbimento di specie differenti sulla superficie metallica. Particolarmente interessanti sono le condizioni nel caso di materiali sensibili alla corrosione e non omogenei, inclini quindi ad attacchi localizzati, che porta a pitting, screpolature e significativi cambiamenti nella composizione dello strato di metallo aderente all'elettrolita. La Figura 3.1 mostra un'immagine schematica dell'interfaccia metallo/elettrolita, con ioni completamente e parzialmente solvatati.

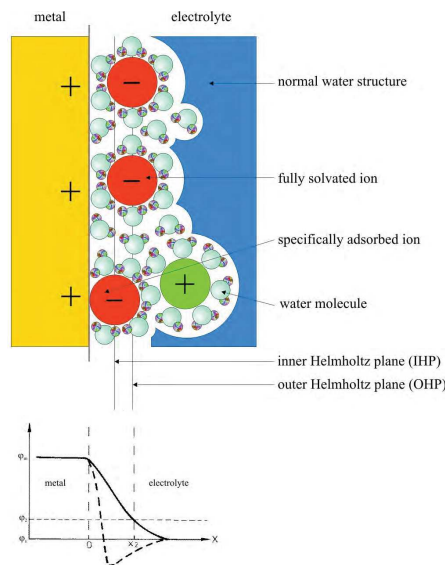
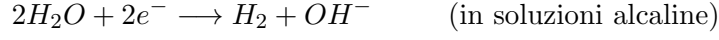
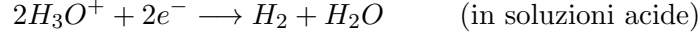


Figura 3.1: Schema dell'interfaccia metallo/elettrolita, dove vengono mostrati ioni completamente e parzialmente solvatati. Sotto è raffigurata la caduta di potenziale attraverso l'interfaccia in caso di adsorbimento *non specifico* (linea continua) e *specifico* (linea a tratti) di ioni.

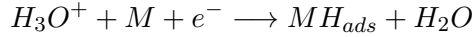
L'idea alla base di questo modello è quella di un condensatore a piastre: una piastra è il metallo con il suo eccesso superficiale di carica; l'altra armatura è costruita da ioni solvatati in avvicinamento, tenuti da forze puramente elettrostatiche (piano esterno di Helmholtz). Gli ioni con *gusci di solvatazione* debolmente legati (soprattutto anioni) perdono parte della loro solvatazione esterna e formano un legame chimico con la superficie (*adsorbimento specifico*). Poiché l'interazione chimica tra tali ioni e la superficie dell'elettrodo crea cariche che si accumulano sulla superficie a causa del campo elettrostatico, la carica si incorpora nel doppio strato per *compensazione di carica*.

Evoluzione catodica dell'idrogeno

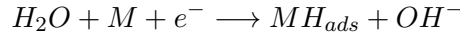
L'evoluzione catodica di idrogeno da elettroliti acquosi si sviluppa in più fasi. A seconda dell'elettrolita, l'HER (*hydrogen evolution reaction*) può essere scritta come:



E' ormai generalmente accettato che entrambe le fasi sono essenziali per il meccanismo HER. Il primo passo, comune a tutti i metalli, consiste in una scarica di protoni idrati (in soluzioni acide):



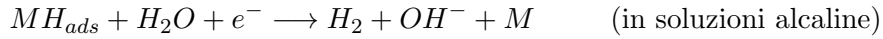
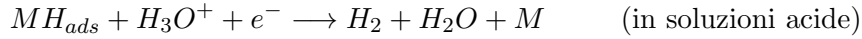
o elettrolisi dell'acqua (in soluzioni alcaline):



dove MH_{ads} , rappresenta l'atomo di idrogeno adsorbito sulla superficie del metallo. La fase successiva dell'HER dipende dalla natura del elettrodo metallico e dalla densità di corrente catodica. La separazione di atomi di idrogeno sulla superficie metallica si pensa possa dipendere da un desorbimento chimico (chiamato anche ricombinazione catalitica), che può avvenire sia in soluzioni acide che alcaline:



o desorbimento elettrochimico:



La velocità di ogni singola reazione dipende dalle condizioni sperimentali. Il passo più lento controlla la velocità del processo complessivo, e viene detto *rate-determining step* (RDS). L'RDS della complessiva HER determina la densità di corrente catodica i_c e la sovratensione η secondo la *legge di Tafel*:

$$\eta = a - b \log i_c \quad (3.1)$$

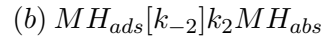
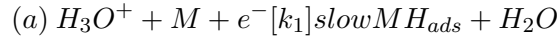
dove a e b sono costanti indipendenti da i_c .

La pendenza della retta di Tafel b costituisce uno dei parametri necessari per determinare il processo dell'HER. Da diversi meccanismi che coinvolgono diversi RDS spesso la stessa pendenza di Tafel, offre la misura elettrochimica di altri parametri quali: la distribuzione di idrogeno, la densità di corrente di scambio, il coefficiente di trasferimento, l'ordine di reazione, il numero stechiometrico e il calore di adsorbimento.

Ingresso dell'idrogeno elettrochimico nel metallo

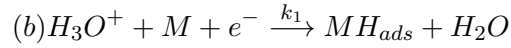
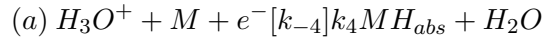
Solo una piccola parte dell'idrogeno liberato al catodo entra nel metallo. Il tasso di ingresso dipende da molte variabili: natura del metallo, sua composizione e storia termomeccanica, condizioni della superficie, composizione dell'elettrolita, densità di corrente catodica, potenziale dell'elettrodo, temperatura, pressione, etc.

Due sono i principali modelli per spiegare l'ingresso di idrogeno elettrolitico nel metallo. Il primo di questi, che è stato sviluppato da Bockris, afferma che nella fase intermedia durante la quale l'idrogeno elettrolitico passa dalla superficie al substrato metallico lo stato è quello adsorbito, identica a quella che porta allo sviluppo di idrogeno molecolare. La reazione che avviene sulla superficie del catodo è la seguente (in acido):



dove MH_{ads} si riferisce all'idrogeno adsorbito sulla superficie del metallo, mentre MH_{abs} a quello adsorbito direttamente sotto la superficie, k_1 , k_2 , k_{-2} e k_3 sono le costanti relative alle velocità delle varie reazioni. Secondo questo modello il tasso di permeazione (ingresso) dovrebbe essere proporzionale alla superficie del metallo ricoperto da atomi di idrogeno adsorbito.

Bagotskaya e Frumkin hanno ipotizzato che l'idrogeno venga direttamente adsorbito nel metallo. In questo modello, l'HAR e l'HER si verificano in modo indipendente. La reazione di assorbimento sulla superficie del catodo può essere riassunta come segue:



dove k_4 e k_{-4} sono le costanti di velocità.

3.2 Diffusione dell'idrogeno

Se si considera l'idrogeno in un metallo non sollecitato avente una temperatura costante e uniforme, la diffusione degli atomi di idrogeno potrà essere descritta dalle leggi di Fick:

$$\underline{J} = -D \nabla C_H \quad (3.2)$$

$$C_{H,t} = D \nabla^2 C_H \quad (3.3)$$

dove si è posto:

- \underline{J} vettore flusso di idrogeno;
- $C_H(\underline{x}, t)$ la concentrazione di idrogeno;
- coefficiente di diffusione.

Lo stato di tensione influisce sulla concentrazione nel materiale. Un campo uniforme di deformazione elastica aumenta la solubilità dell'idrogeno secondo la già citata relazione di Beck (4.3):

$$C_H = C_0 e^{\frac{\sigma_0 V_H}{RT}}$$

la prima legge di Fick (3.2) si modifica come segue:

$$\underline{J} = -D\nabla(C - \kappa_\sigma \sigma_0) \quad (3.4)$$

dove si è indicato con κ_σ il fattore di tensione, collegato al gradiente di pressione idrostatica secondo la relazione:

$$\kappa_\sigma = \frac{CV_H}{RT}$$

La seconda legge di Fick, che non è altro che l'equazione della conservazione della massa, diventa¹:

$$C_{,t} = D\nabla^2 C - D\frac{V_H}{RT}\nabla C \cdot \nabla \sigma_0 - D\frac{V_H}{RT}C\nabla^2 \sigma_0$$

Da ricordare che lo stato idrostatico di tensione non ha nessuna influenza sul coefficiente di diffusione. La presenza di un gradiente di tensione (all'apice di cricche, in corrispondenza di inclusioni tipo solfuri, in corrispondenza di dislocazioni mobili) può aumentare il flusso di idrogeno nel metallo. Nelle regioni a elevata triassialità dello stato tensione, il potenziale chimico dell'idrogeno è basso e questo implica un aumento della concentrazione C_H .

La diffusione interstiziale non è il solo modo di trasporto dell'idrogeno nel metallo. Sono noti due altri meccanismi:

1. il trasporto mediante dislocazioni mobili: si ha nel caso di una deformazione plastica locale (ad esempio all'apice di una cricca). L'idrogeno resta attaccato alla dislocazione mobile e si muove con essa. In una struttura CCC questo meccanismo comporta una velocità di trasporto fino a due ordini di volta superiore a quello per diffusione interstiziale.
2. Il "corto circuito" di diffusione: siti del reticolo dove la diffusione è più rapida (i bordi grano in un acciaio austenitico, la ferrite in una struttura austeno-ferritica, etc.).

3.3 Solubilità e trappole

La solubilità dell'idrogeno è diversa a seconda della struttura reticolare considerata. Nei reticoli CCC (come quelli della *ferrite- α* e *ferrite- δ*) l'idrogeno va a occupare principalmente la posizione interstiziale ottaedrica, mentre nei reticoli CFC (come nella *austenite- γ*) assume le posizioni interstiziali di tipo tetraedrico. Ne risulta una elevata diffusività e una bassa solubilità nei reticoli CCC, viceversa nelle strutture CFC (vedi Figura 3.2).

¹E' lecito trascurare il gradiente di concentrazione legato allo stato idrostatico all'apice del difetto.

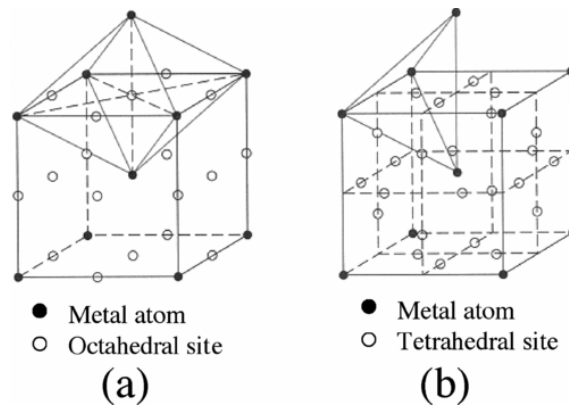


Figura 3.2: Posizioni interstiziali ottaedriche (a) e tetraedriche (b) in reticoli CCC.

Si noti che la *ferrite- δ* ha una costante di reticolo leggermente superiore alla *ferrite- α* e quindi una solubilità degli elementi interstiziali leggermente superiore.

In un reticolo cristallino ideale l'idrogeno assumerebbe posizioni interstiziali, tuttavia i reticoli reali contengono dei difetti che costituiscono siti di minor energia, e quindi consentono una configurazione più stabile per l'idrogeno. Questi siti sono detti *trappole*.

3.3.1 Tipologie di trappole

Esistono due possibilità:

- Trappole *attrattive*: in presenza di una forza attrattiva che spinge l'idrogeno in una direzione preferenziale, l'energia media di salto resta invariata, ma la probabilità che l'atomo si sposti nella trappola piuttosto che altrove è più elevata. Le forze che agiscono sull'atomo di idrogeno all'interno del reticolo possono essere di origine elettronica, tensioni, gradienti di temperatura o del potenziale elettrochimico.
- Trappole *fisiche*: presenza di discontinuità fisiche nel reticolo che modificano l'energia media del salto (vacanze, bordi di grano, inclusioni, precipitati, etc.).

Solitamente le trappole presentano carattere misto e hanno notevole influenza sul fenomeno del danneggiamento da idrogeno attraverso la loro densità, tipologia e profondità. In Figura 3.3 vengono schematizzate le principali tipologie di trappole.

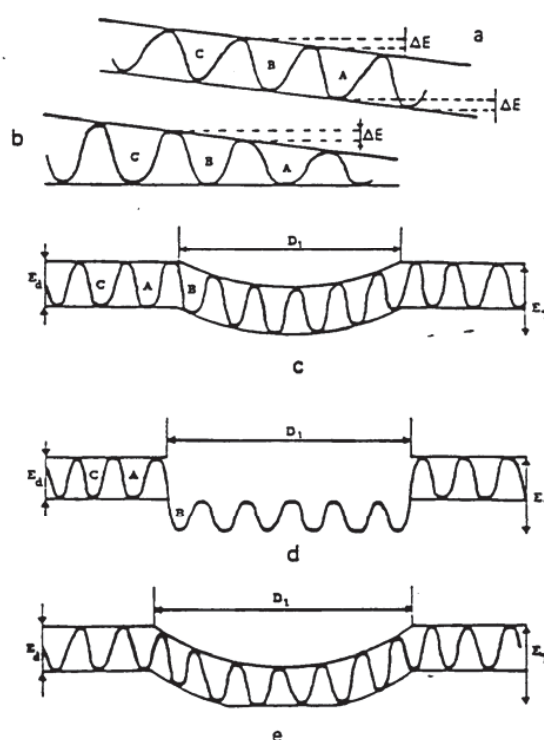


Figura 3.3: Schematizzazione delle trappole per l'idrogeno: (a) forza che agisce sull'atomo di idrogeno; (b) perturbazioni fisiche nel reticolo; (c) trappola attrattiva (di tipo elettronico, tensione, gradiente di temperatura); (d) trappola fisica (interfacce particella-reticolo, bordi di grano incoerente); (e) trappola mista (dislocazioni mobili).

3.3.2 Reversibilità e irreversibilità

La reversibilità di una trappola è data dalla differenza di energia posseduta dall'idrogeno e l'energia di legame della trappola, quindi è un concetto fortemente legato alla temperatura di esercizio, oltre i $150 \div 200^\circ\text{C}$ tutte le trappole assumono carattere reversibile. Si noti che le trappole reversibili trattengono, in condizioni stazionarie, una quantità di idrogeno che è in equilibrio con quello diffusibile nel materiale, quindi c'è uno scambio continuo. In Tabella 3.1 si riporta un esempio di classificazione delle trappole negli acciai ferritici.

Tipo di trappola	Esempio	Energia di attivazione (eV)	Carattere a T ambiente
Siti di diffusione		0.08	reversibile
Trappole atomiche	Ni	0.08	reversibile
	Ce	0.16	
	La	0.98	
Trappole unidimensionali	dislocazioni	$0.31 \div 0.35$	reversibile
	giunti tripli	0.8	prob. irr.

Tabella 3.1: continua nella prossima pagina

Tabella 3.1: continua dalla pagina precedente

Tipo di trappola	Esempio	Energia di attivazione (eV)	Carattere a T ambiente
Trappole bidimensionali	Interfacce		
	matr.-partic.		
	TiC	$0.8 \div 0.9$	irreversibile
	Fe_3C	$0.7 \div 0.8$	mista
	bordo grano	$0. \div 0.6$	mista
Trappole tridimensionali	cavità	0.3	mista

Tabella 3.1: Classificazione delle trappole in un acciaio ferritico con relative energie di attivazione.

Capitolo 4

Danneggiamento da idrogeno

Si tratta di un fenomeno che consegue l'interazione tra metallo e idrogeno, e spesso si presenta anche in assenza di carichi esterni. Si manifesta in una forte riduzione delle caratteristiche meccaniche del metallo, in particolare della resistenza a frattura.

Vi sono molte fonti di idrogeno, molte tipologie di infragilimento e varie teorie per classificare gli effetti osservati, come si può vedere in Figura 4.1.

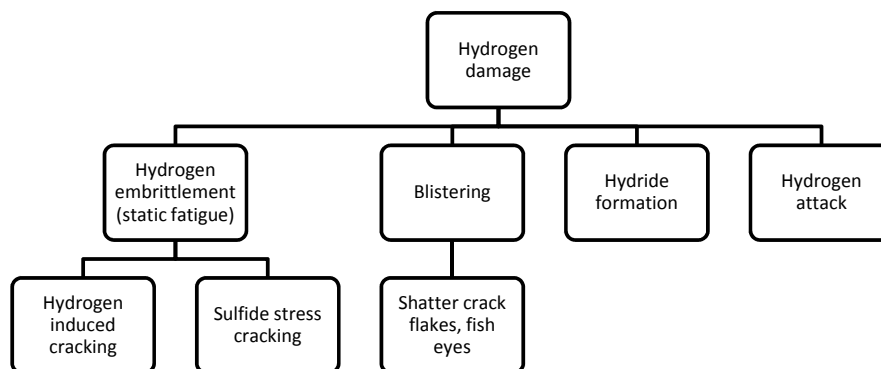


Figura 4.1: Possibili tipologie di danneggiamento da idrogeno.

Le forme di danneggiamento da idrogeno possono essere suddivise in quattro categorie principali:

- infragilimento da idrogeno (*hydrogen embrittlement-HE*);
- formazione di bolle di idrogeno (*blistering*);
- formazione di idruri (*hydride formation*);
- attacco da idrogeno (*hydrogen attack*).

4.1 Attacco da idrogeno

E' una forma di danneggiamento da idrogeno che si presenta in acciai al carbonio e basso legati-esposti a idrogeno ad alte pressioni ($p > 100\text{MPa}$) e temperature ($T > 200^\circ\text{C}$)

per lunghi periodi di tempo. L'idrogeno entra nel metallo e reagisce con il carbonio presente in soluzione o sotto forma di carburi producendo idrocarburi, solitamente metano (vedi Figura 4.2), secondo la reazione:

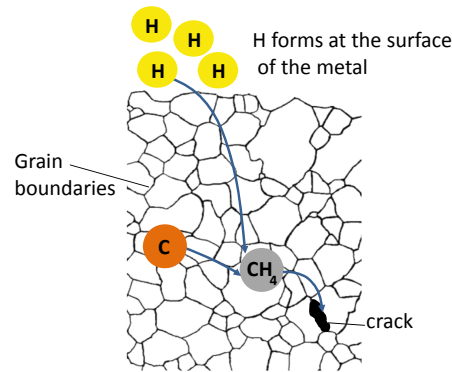
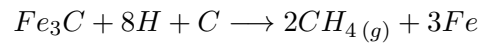


Figura 4.2: Attacco da idrogeno: formazione di metano.

Questo può causare la formazione di cricche e fessure, o semplicemente decarburare l'acciaio, con conseguente perdita di resistenza.

4.2 Formazione di bolle di idrogeno e formazione di idruri

Si tratta di una grave forma di danneggiamento. L'idrogeno, una volta adsorbito, può reagire subito sotto la superficie oppure diffondere nello spessore prima di reagire; inoltre può reagire con sé stesso, con il metallo o con elementi estranei alla matrice metallica. Le nuove fasi che vengono a formarsi sono solitamente abbastanza stabili e questo rende il fenomeno non reversibile a temperatura ambiente.

4.2.1 Formazione di bolle di idrogeno

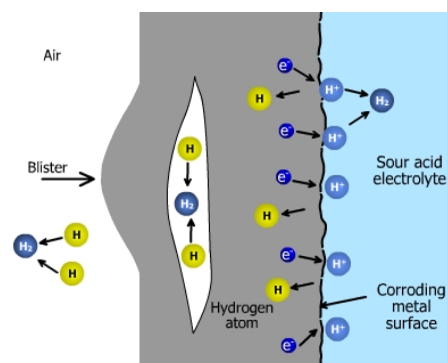
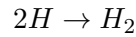


Figura 4.3: Formazione di blistering nella parete di un container in ambiente sour.

Questo tipo di danneggiamento, detto anche *blistering*, si manifesta quando l'acciaio (prevalentemente nei basso-resistenziali) viene posto in contatto con ambienti ricchi di idrogeno (come in ambienti sour), a temperature comprese nell'intervallo $0 \div 150^\circ\text{C}$ e con pressioni parziali $200 \div 1000 \text{ atm}$. In queste condizioni, l'idrogeno atomico, che si trova a diffondere nella matrice metallica, si va ad accumulare in corrispondenza di difetti e inclusioni, come mostrato in Figura 4.3. In questi punti, che costituiscono per l'idrogeno delle trappole irreversibili (vedi ??), tende a ricombinarsi in forma molecolare



e può portare alla formazione di fessure o rigonfiamenti (appunto *blister*). Ecco che, anche nel caso in cui la fonte di idrogeno venga eliminata, la distorsione della struttura (e quindi il danno), permane. La pressione interna alla bolla può essere determinata considerando le proprietà elastiche e la geometria (variabile durante il processo) del materiale. Ovviamente il fenomeno è funzione del rapporto tra la velocità di accumulo, dipendente dalle condizioni degli ossidi passivati sulla superficie attraverso cui l'idrogeno permea, e di perdita dell'idrogeno diffuso: se il tasso di accumulo è minore di quello di diffusione verso l'esterno si verificherà il collasso del blister, in caso contrario la pressione aumenterà fino a portare alla rottura dello strato di ossido. Essa segue la *legge di Sievert* che lega la concentrazione d'idrogeno nella superficie del metallo (concidente con la concentrazione di *bulk* una volta raggiunta la saturazione) e la pressione parziale d'idrogeno P_H ¹ secondo una formula del tipo (4.1):

$$C_H = k\sqrt{P_H} \quad (4.1)$$

in cui C_H rappresenta la concentrazione e k è una costante dipendente dal materiale. Si noti che la solubilità dell'idrogeno nel metallo aumenta con la temperatura (vedi Figura 4.4), in assenza di trasformazioni di struttura.

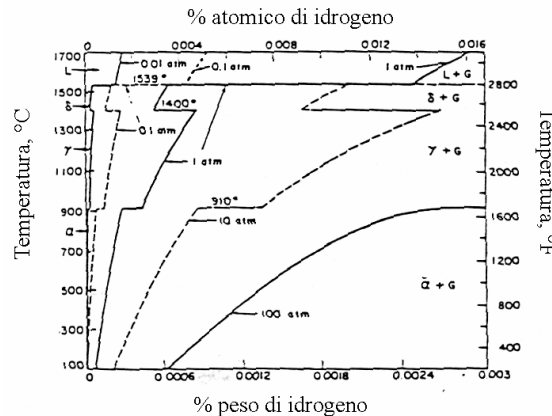


Figura 4.4: Andamento della solubilità dell'idrogeno in funzione della temperatura.

La formazione di bolle di idrogeno si verifica prevalentemente nelle condutture di gas naturale non trattato e sulle superfici di acciaio su cui si sviluppi idrogeno atomico in conseguenza a fenomeni corrosivi o elettrochimici. Il controllo e la prevenzione da questo

¹La penetrazione dell'idrogeno gassoso nel metallo è un processo che necessita di pressioni elevate.

fenomeno consistono solitamente nel ridurre la presenza impurezze quali S , As , Sb e P , che costituiscono i punti in cui l'idrogeno va ad accumularsi. Per esempio, i MnS (di forma allungata), si cerca di eliminarli mediante l'aggiunta di terre rare nelle fasi di fabbricazione dell'acciaio, o tramite l'eventuale introduzione di trappole irreversibili di forma non allungata, al fine di migliorare la resistenza al blistering.

I due principali meccanismi sono:

1. *loop punching*;
2. *hydrogen-vacancy-clustering*.

Hydrogen-vacancy-clustering

Le vacanze sono un sito fondamentale per l'intrappolamento, possono essere create perché gli atomi della matrice metallica vanno a occuparne le posizioni intersiziali, oppure per *impiantazione ionica* fino a raggiungere una condizione di equilibrio:

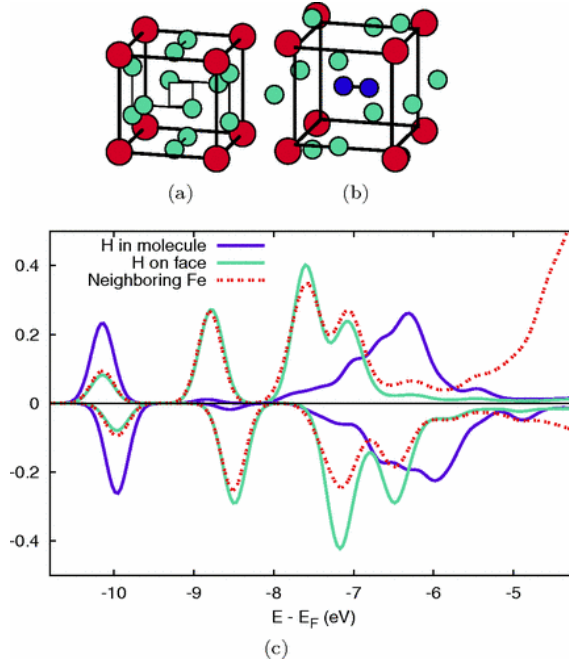
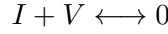
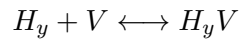
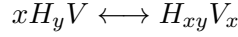


Figura 4.5: Rappresentazione schematica di una vacanza sovrassatura. (a) Configurazione dell' $H_{12}V$ prima della minimizzazione, (b) minimizzazione $H_{12}V + H_2$ nella configurazione $[1\ 0\ 0]$, (c) *projected density of states* dell'idrogeno. In rosso sono indicati gli atomi di Fe , in verde H con i vari *spin*, in blu H_2 , la vacanza è il quadrato in bianco.

L'idrogeno atomico, una volta penetrato nel metallo, può combinarsi con una vacanza, formando un complesso Idrogeno-Vacanza sufficientemente stabile da impedire l'ingresso di atomi interstiziali propri del metallo:



quando tali complessi riescono a reagire tra loro, si formano dei *clusters*:



questi centri di agglomerazione degli H_xV_x diventano i nuclei per la formazione di bolle di idrogeno, come mostrato in Figura 4.5.

Loop punching

La diffusione di vacanze è il primo meccanismo di crescita di bolle, tuttavia in presenza di gas in condizioni di alta pressione ($5 \div 7 \text{ GPa}$) è possibile un ulteriore meccanismo, il loop punching appunto (descritto in [4]). Quando la pressione nella bolla è sufficientemente elevata, la tensione nella zona circostante può raggiungere la soglia di snervamento e dar luogo a una crescita della bolla stessa per il distacco (l'attivazione) di una dislocazione ad anello, si veda la Figura 4.6.

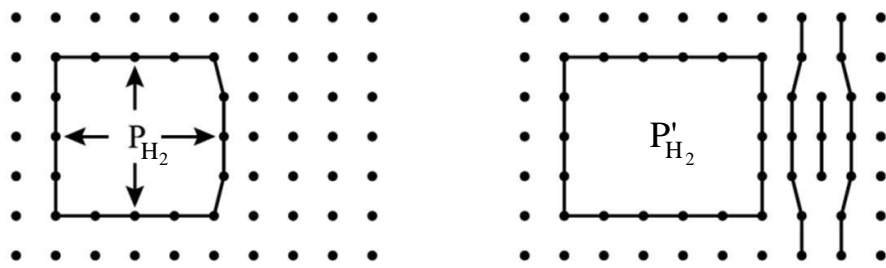
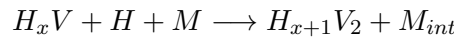
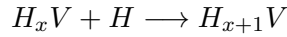


Figura 4.6: Rappresentazione schematica della crescita di bolle attraverso il moto delle dislocazione indotto da loop punching.

La coalescenza degli atomi interstiziali dei metalli avviene in zone ad elevata densità di vacanze secondo il meccanismo:



con M_{int} atomo di metallo spostato in posizione interstiziale.

4.3 Infragilimento da idrogeno HE

L'idrogeno può causare rotture catastrofiche negli acciai in molti settori industriali come quello petrolchimico, chimico e nella produzione di petrolio e gas. Alla fine del 1990, il 26% dei casi dei danni prodotti nei recipienti utilizzati nel settore della raffinazione, e addirittura il 75% nelle tubazioni contenenti acido solfidrico (H_2S), sono stati attribuiti all'azione dell'idrogeno. Rotture inattese sono state osservate anche nei casi di protezione catodica, utilizzata nelle costruzioni sottomarine.

Le due forme di danneggiamento da idrogeno, che vengono classificate sotto questa categoria, sono:

- *hydrogen induced cracking-HIC*: le cricche prodotte nel materiale da questo fenomeno sono spesso transgranulari, anche quando la frattura è tipicamente intergranulare. L'idrogeno nella sua forma atomica diffondendo attraverso il reticolo del cristallo si accumulano in alcune zone critiche fino a creare il danno, talvolta anche con concentrazioni di pochi *ppm*.
- *sulfide stress cracking-SSC*: a livello macroscopico, questo meccanismo di HE è simile alla tensocorrosione (stress corrosion cracking-SCC), in quanto porta materiali duttili a comportarsi in maniera fragile, quando vengono esposti all'azione sinergica di uno stato di tensione di trazione e dell'idrogeno atomico prodotto in atmosfere corrosive contenenti H_2S .

Per quantificare l'effetto dell'idrogeno sulle proprietà meccaniche (*PM*) del materiale è significativo calcolare l'indice di fragilizzazione $F\%$:

$$F \% = \frac{PM_{aria} - PM_H}{PM_{aria}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

In Figura 4.7 si riporta un diagramma a barre per alcune super leghe mono e poli-cristalline, dove viene messo in evidenza l'effetto dell'idrogeno su alcune proprietà meccaniche quali la deformazione a rottura ε_r , la riduzione d'area RA e il carico di rottura σ_{UTS} , quest'ultimo solitamente poco rilevante.

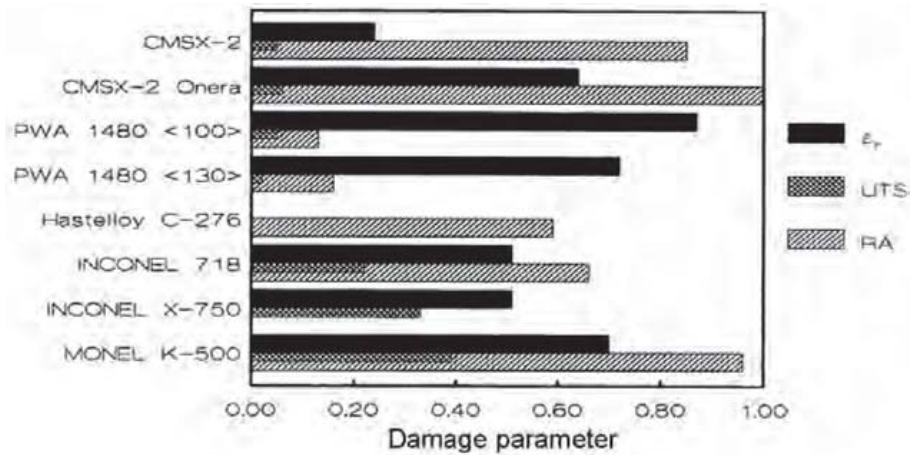


Figura 4.7: Indice di fragilizzazione per diverse super leghe mono e poli-cristalline.

Un approccio più realistico per valutare l'effetto dell'idrogeno sulle proprietà meccaniche si ha facendo ricorso alla meccanica della frattura. Nel caso di presenza di intagli e contemporaneamente di sollecitazioni ($\sigma > 0$, tendenzialmente statica) si hanno forti gradienti di tensione, in quanto all'apice del difetto vi sarà una forte intensificazione delle tensioni (vedi Figura 4.8).

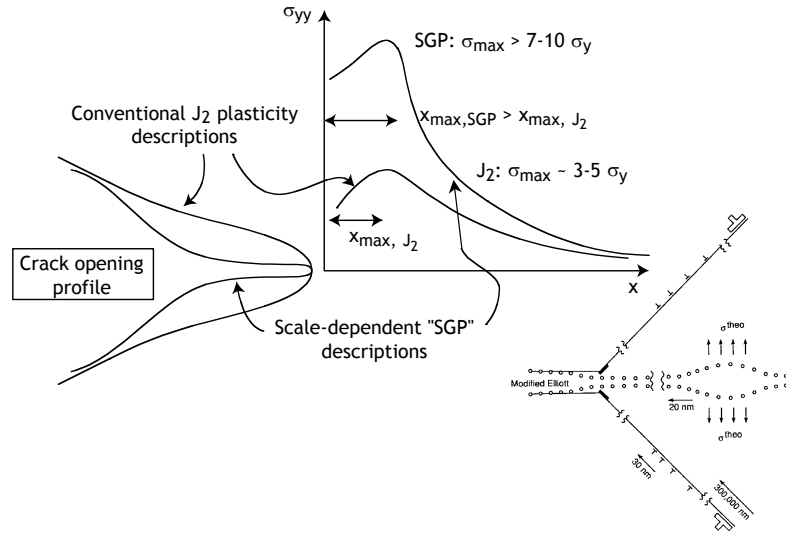


Figura 4.8: Schematizzazione di: (in alto) la distribuzione di tensione all'apice della cricca che riflette anche l'andamento della deformazione elasto-plastica totale; (in basso a destra) modello discreto del moto delle dislocazioni proposto da Gerberich. *SGP* è l'acronimo di *strain gradient plasticity*, J_2 il J_i -integral.

Se il raggio di fondo intaglio $r \rightarrow 0$, i comuni materiali metallici arrivano a deformazione plastica e sul margine esterno della zona deformata plasticamente lo stato di tensione è triassiale idrostatico di trazione (in plane strain soprattutto se lo spessore non è trascurabile rispetto alle altre dimensioni). La conseguente deformazione elastica di espansione farà aumentare localmente la dimensione del reticolo, consentendo all'idrogeno atomico di raggiungere queste zone critiche (per minimizzare l'energia complessiva del sistema idrogeno-metallo), provocando l'infragilimento.

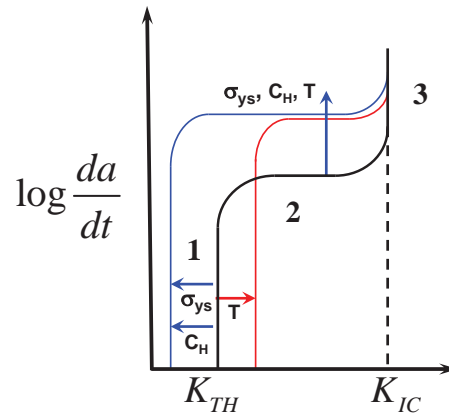


Figura 4.9: Effetto delle variabili sul limite teorico K_{th} e sulla velocità di apertura della cricca da/dt . Le linee continue mostrano l'andamento della cricca nel tempo, in blu l'effetto dell'incremento di C_H e σ_{ys} mentre in rosso l'effetto della temperatura tenendo costante C_H e σ_{ys} .

In Figura 4.9, vengono mostrati il fattore di intensificazione delle tensioni K_I e la

velocità di crescita della cricca da/dt in funzione della concentrazione di idrogeno C_H presente nel materiale, della tensione di primo snervamento σ_{ys} e della temperatura T . Si ricorda che nel grafico di Figura 4.9 si possono identificare tre zone:

- *regione I*: soglia oltre la quale la cricca comincia a propagarsi e lo fa con una velocità elevata. Il valore del limite teorico K_{TH} dipende, come dimostrato da Oriani e Josephic, dalla concentrazione di equilibrio dell'idrogeno nella zona di propagazione della fessura (FPZ) e dallo stato di tensione applicato.
- *regione II*: velocità di regime, la cricca continua a propagare con velocità costante, limitata dal trasporto di idrogeno nella FPZ. Aumentando il carico, attraverso l'incremento di K_I , si ha una minore influenza sulla velocità di propagazione in quanto la cricca semplicemente si arrotonda.
- *regione III*: quando K è prossimo a K_{IC} si ha un ulteriore incremento della velocità della cricca. Il materiale è definitivamente danneggiato e la rottura è quasi istantanea.

La linea blu in Figura 4.9 è relativa all'effetto di un aumento sia della concentrazione locale di idrogeno che della tensione di snervamento σ_{ys} . L'intera curva trasla con una conseguente diminuzione della soglia di propagazione K_{TH} e un aumento della velocità di regime. Il fenomeno può spiegarsi considerando l'incremento della concentrazione iniziale interna di idrogeno C_0 (o della pressione esterna p_{H_2}), a seguito di una crescita della concentrazione locale C_H avvenuta per la dilatazione del reticolo all'apice della cricca. A causa della natura tetragonale del reticolo distorto, Zhang e Hack hanno considerato l'effetto dei termini fuori diagonale del tensore delle tensioni. In questo modo un incremento della tensione porta all'aumento sia del tensore deviatorico delle tensioni, aumentando localmente la quantità di idrogeno all'apice della cricca.

L'effetto della temperatura ha una doppia natura: da un lato riduce la concentrazione di idrogeno locale nella fase di limitazione della velocità di propagazione della cricca (regione II), dall'altro aumenta la cinetica della velocità di avanzamento. Nella regione I, la concentrazione locale di idrogeno decresce con la temperatura secondo una relazione generale del tipo:

$$C_H = C_0 e^{\frac{f(\sigma_{ij}, \Delta V)}{RT}} \quad (4.3)$$

dove $f(\sigma_{ij}, \Delta V)$ è una funzione definita positiva che lega lo stato di tensione e la variazione di volume atomico dell'elemento interstiziale. La proporzionalità della velocità di propagazione della cricca dalla temperatura è esprimibile attraverso la relazione:

$$\frac{da}{dt} \propto e^{-\frac{q_d^{eff}}{RT}}$$

dove l'avanzamento è legato all'energia di attivazione q_d^{eff} causato dall'intrappolamento dell'idrogeno.

Un particolare legame tra la concentrazione di idrogeno e lo stato idrostatico di tensione è dato dalla *relazione di Beck*:

$$C_H = C_0 e^{\frac{\sigma_0 V_H}{RT}} \quad (4.4)$$

dove:

- C_H è la concentrazione locale di idrogeno nel punto con stato tensionale triassiale;
- C_0 è la concentrazione di idrogeno nelle zone non tensionate;
- V_H è il volume molare parziale di idrogeno nell'acciaio;
- σ_0 è la componente idrostatica dello stato di tensione.

L'HE è detto anche *frattura differita* in quanto il fenomeno diffusivo è lento, quindi la rottura arriva con un certo ritardo. L'aspetto della sezione di rottura presenta i tipici segni concentrici della rottura per fatica, causati dal cedimento graduale del materiale (piuttosto che a causa delle ripetizioni di carico tipiche della fatica), da cui appunto *fatica statica*. Quindi si succedono tempi di incubazione in cui l'idrogeno diffonde verso i punti di massima tensione triassiale di trazione, e la successiva propagazione della cricca. Questa legge è inoltre esponenziale col carico di snervamento quindi gli accumuli locali saranno maggiori per gli acciai altoresistenziali.

La tensione alla fine della zona plasticizzata è approssimativamente proporzionale al carico di snervamento del materiale e, a parità di altre condizioni, l'infragilimento nei materiali alto resistenti è indotto da tenori di idrogeno molto più bassi rispetto a quelli richiesti dai materiali a bassa resistenza. Intuitivamente si conclude che, in relazione a tale fenomeno, è meglio scegliere materiali con bassa tensione di snervamento, perché questi sono meno sensibili alla presenza d'idrogeno. Quindi le strutture metallografiche più dure, come la martensite, sono quelle più sensibili. In ordine decrescente:

1. martensite;
2. bainite;
3. ferrite - perlite;
4. cementite sferoidale;
5. martensite rinvenuta.

Nell'SCC così come nell'HE il carico applicato è statico, tuttavia nell'HE è necessario che l'idrogeno venga adsorbito per rendere fragile la zona all'apice della cricca. L'idrogeno può essere prodotto con la protezione catodica, come si usa fare per prevenire l'SCC, dunque si può avere HE in questi casi.

4.3.1 Sulfide Stress Cracking

Molti componenti usati in campo petrolchimico e nella raffinazione del petrolio lavorano in ambienti corrosivi, contenenti impurezze quali composti organici di zolfo, composti azotati, etc. Tutti questi fattori portano ad alti livelli di *acido solfidrico* (H_2S), che può produrre le condizioni per vari fenomeni di danneggiamento (vedi Figura 4.10).

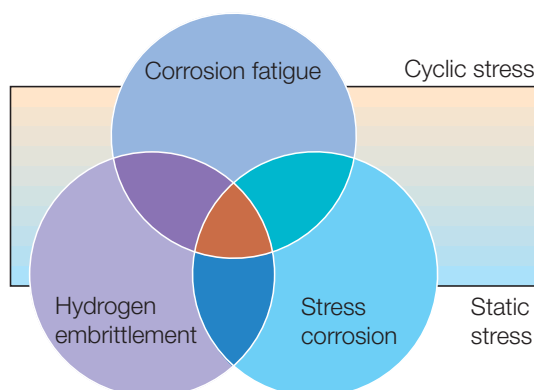


Figura 4.10: Ingresso dell'idrogeno nel metallo per dissociazione dell' H_2S , combinato con uno stress statico o ciclico, può portare alla rottura del componente per corrosione, fatica statica o SCC.

L' H_2S , come la CO_2 , può disciogliersi in ambienti acquosi per formare acidi e soluzioni corrosive (vedi Figura 4.11).

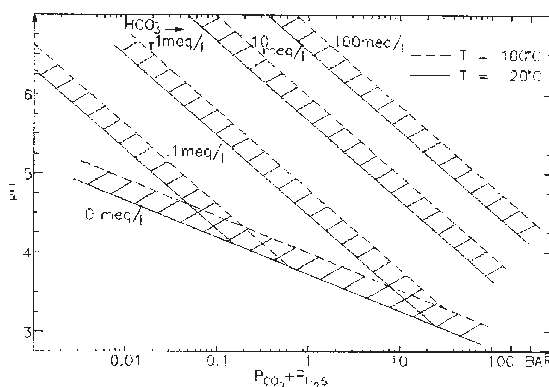
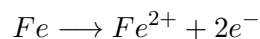


Figura 4.11: Relazione tra pH e pressione parziale dei *gas acidi* disciolti in soluzioni acide.

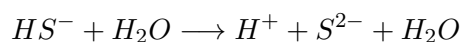
Per questo loro comportamento questi gas vengono comunemente chiamati *gas acidi*.

Gli ambienti acquosi contenenti H_2S possono essere, con forte dipendenza da temperatura, pressione e pH , cause di rotture catastrofiche e perdita di peso per corrosione in molti tipologie di acciai. La velocità di corrosione in ambienti acidi contenenti H_2S tende ad aumentare con la diminuzione del pH della soluzione acquosa. La corrosione in questo tipo di ambienti, sotto condizioni anaerobiche² tipiche nel campo della produzione petrolchimica, avviene attraverso il seguente processo:

anodo



catodo



²Senza la presenza di ossigeno.

reazione netta

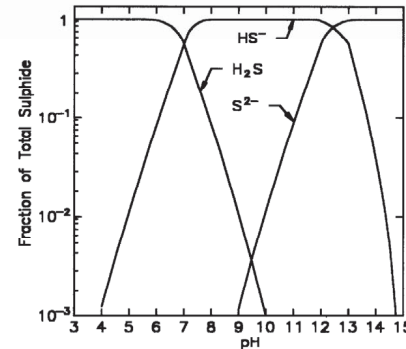
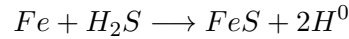


Figura 4.12: Concentrazione di acido solfidrico in funzione del pH .

Sotto condizioni acide, l' H_2S (vedi Figura 4.12) può dissolversi in soluzione acquosa. In pratica, i prodotti della corrosione del ferro in soluzioni acquose contenenti zolfo sono basati sul solfuro di ferro, come mostrato sopra, ma possono prendere anche altre forme molecolari quali FeS_2 , Fe_7S_8 o Fe_9S_8 in funzione del pH , della pressione parziale dell'acido solfidrico e del potenziale di ossidazione della soluzione.

E' ormai generalmente accettato che l'SSC sia una forma di infragilimento da idrogeno che si presenta in molti acciai altoresistenziali (HSS), tuttavia gli studi meccanici condotti sul fenomeno sono ancora esigui. Il sulfide stress cracking può essere prodotto in materiali suscettibili a questo tipo di infragilimento, attraverso la simultanea presenza di una tensione esterna di trazione applicata al componente e un ambiente corrosivo contenente H_2S . L'acido solfidrico ha, in questo fenomeno, un duplice ruolo:

1. incrementa la velocità di corrosione dell'acciaio in ambiente acquoso;
2. inibisce la ricombinazione dell'idrogeno in forma molecolare, favorendo così l'ingresso dell'idrogeno atomico nel materiale.

Ne deriva che la presenza di H_2S aumenta l'effetto infragilente dell'idrogeno rispetto ad ambienti senza acido solfidrico.

Meccanismo del Sulfide Stress Cracking

Per quanto appena detto, sembrerebbe che la connessione tra rotture per SSC e presenza di idrogeno sia del tutto casuale. Gran parte del contributo offerto dall'idrogeno al fenomeno dell'SSC è dovuto all'intima somiglianza tra le rotture avvenute per SSC e quelle osservate in vari tipi acciai per fatica statica in ambienti non contenenti H_2S . Dobbiamo aggiungere, a differenza di fratture avvenute per SSC in leghe contenenti Ni , che è comunque possibile osservare il meccanismo di dissoluzione anodica dell'SCC (*Stress Corrosion Cracking*).

Come mostrato in Figura 4.13, la suscettibilità dei materiali al fenomeno dell'SSC è direttamente collegabile con la quantità di idrogeno contenuta in esso, e non alla presenza o meno di acido solfidrico.

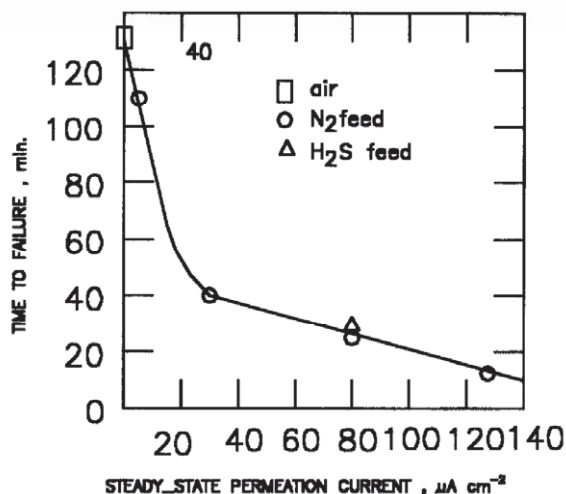


Figura 4.13: Suscettibilità di acciai HSS in termini di *time-to-failure* in funzione della corrente di permeazione dell'idrogeno per varie condizioni (con e senza H_2S).

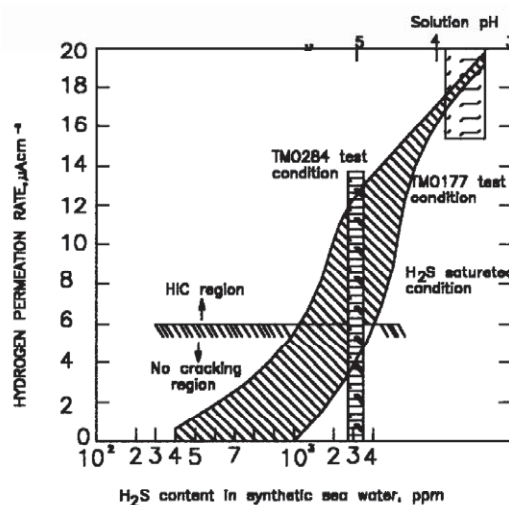


Figura 4.14: Velocità di permeazione dell'idrogeno in funzione del contenuto di acido solfidrico. Viene anche mostrata la soglia dell'HIC.

In questi casi dove prevale il fenomeno dell'infragilimento da idrogeno (HE), l'idrogeno atomico prodotto per corrosione o per protezione catodica in tale ambiente viene adsorbito sulla superficie del metallo e successivamente può ricombinarsi in forma molecolare o essere assorbito nel materiale. In ambienti contenenti H_2S , l'idrogeno atomico che entra e diffonde nel materiale viene incrementato dall'effetto delle specie contenenti S indicate in precedenza.

Questo effetto è mostrato in Figura 4.14, dove si vede la caratteristica del caricamento di idrogeno di un acciaio immerso in soluzione acquosa sia in funzione del pH che della concentrazione di H_2S .

Come sappiamo, una volta entrato nel materiale l'idrogeno diffonde (anche a temperatura ambiente) verso i bordi di grano, le inclusioni e zone di fondo intaglio dove è presente uno stato tensionale triassiale di trazione.

La maggior spinta verso lo sviluppo di materiali resistenti al fenomeno dell'SSC è arrivato dal settore di trasporto dei fluidi estratti dai giacimenti di petrolio e gas naturale. E' stato rilevato che sottoporre l'acciaio ai trattamenti termici di tempra con successivo rinvenimento (bonifica) aumenta notevolmente la resistenza a SSC per gli HSS, rispetto ad altri quali ricottura, normalizzazione e normalizzazione più rinvenimento. In particolare acciai con una struttura prevalentemente martensitica (ottenuta dopo la tempra), come mostrato in Figura 4.15, sono particolarmente suscettibili all'SSC; si ha un miglioramento della resistenza a SSC se sottoposti a rinvenimento.

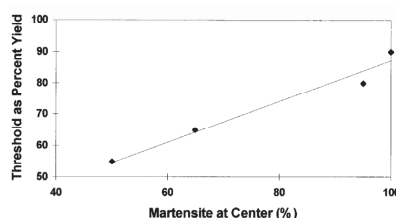


Figura 4.15: Riduzione percentuale del carico di snervamento, causato da SSC, in funzione della percentuale di martensite rinvenuta presente nel materiale.

Avere una struttura completamente martensitica ha il notevole vantaggio di permettere il raggiungimento di temperature di rinvenimento relativamente alte ($580 \div 620^\circ C$). A queste temperature si formano carburi sferoidali, i quali portano un incremento delle proprietà meccaniche e una minor suscettibilità all'HE, come spiegato in precedenza, rispetto a quelli allungati.

Uno dei metodi utilizzati per incrementare la resistenza a SSC è l'affinamento del grano ($20 \div 50 \mu m$ per il diametro) attraverso un processo termo meccanico TMCP (*Thermo-Mechanically Controlled Processed*), e mediante l'aggiunta di microleganti quali Nb , V , Ti e B .

Variabili ambientali

I tre parametri ambientali fondamentali che riguardano il fenomeno del SSC sono:

1. pH della soluzione;
2. temperatura T ;
3. concentrazione di H_2S .

pH e pressione parziale dell' H_2S

La suscettibilità al fenomeno dell'SSC solitamente decresce con l'aumento del pH della soluzione acquosa, che generalmente sta nell'intervallo $pH = 0 \div 7$.

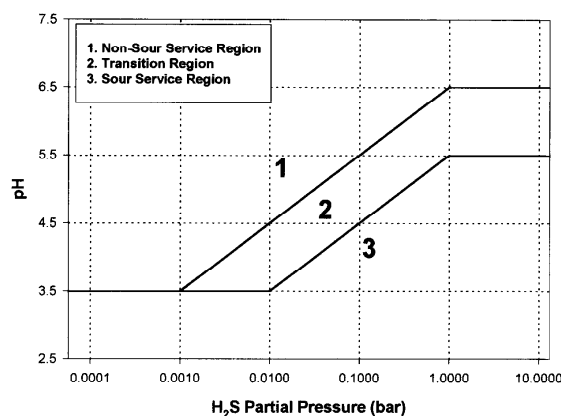


Figura 4.16: Regioni di SSC serviceability in funzione del pH e della pressione parziale dell' H_2S .

La ragione di questo comportamento deve essere ricondotta alla ridotta disponibilità dello ione idrogeno in ambiente acquoso con l'aumento del pH: per i SMSS la soglia di riferimento per il pH si attesta intorno a 4. In Figura 4.16 vengono mostrate le zone di SSC serviceability, dove vengono messi in relazione la sensibilizzazione a SSC, pH e pressione parziale dell'acido solfidrico.

Temperatura

Il fenomeno del Sulfide stress cracking ha una forte dipendenza dalla temperatura e questo parametro fondamentale nella progettazione di componenti operanti nel settore petrolchimico. Come mostrato in Figura 4.17, la massima suscettibilità dei materiali qual i SMSS si attesta intorno alla temperatura ambiente con un continuo decremento all'aumentare della temperatura nell'intervallo $T = 25 \div 200^\circ C$.

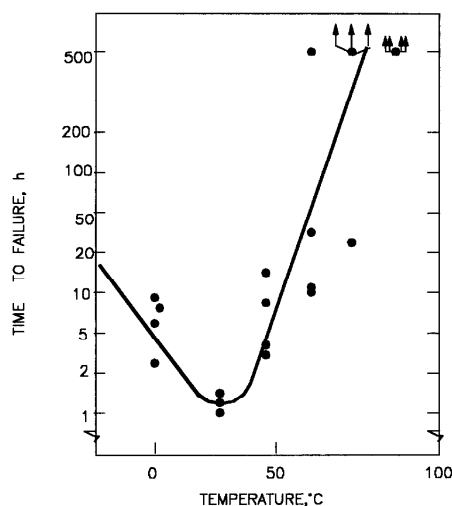


Figura 4.17: Effetto della temperatura sulla resistenza al sulfide stress cracking.

Aspetto frattografico

La superficie di frattura degli acciai soggetti a SSC, come in generale per il fenomeno della fatica statica, è solitamente divisa in una parte intergranulare ed una transgranulare, la parte duttile è ristretta in piccole zone o completamente assente. Solitamente la parte intergranulare appare dominante, mentre nella parte di frattura per clivaggio (transgranulare) possono essere presenti piccoli blister e cricche intergranulari secondarie lungo i bordi degli ex-grani austenitici. Quest'ultimo meccanismo è noto con il nome di *stress oriented hydrogen induced cracking (SOHIC)*. Non è insolita la presenza del fenomeno del *quasi-clivaggio*: sia ha frattura transgranulare in piani diversi rispetto al classico (1 0 0).

Meccanismo dello Stress Corrosion Cracking

Quando si raggiungono temperature relativamente alte ($> 170\text{ }^{\circ}\text{C}$) o l'acciaio contiene quantità non trascurabili di Ni , il materiale aumenta la sua suscettibilità alla tenso-corrosione (Figura 4.18) rispetto alla sensibilità all'infragilimento da idrogeno: il meccanismo anodico, associato al fenomeno corrosivo, diventa dominante rispetto a quello catodico relativo all'SSC e quindi all'HE.

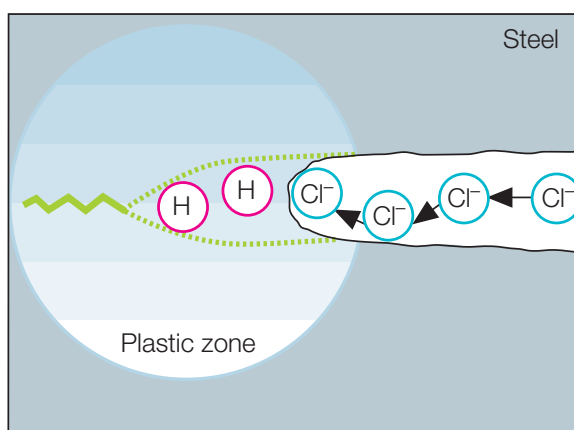


Figura 4.18: Fenomeno della tensocorrosione con ingresso di idrogeno all'apice della cricca.

Acciai con percentuali di nichel maggiore dell'1% presentano una notevole suscettibilità a SCC, come mostrato in Figura 4.19.

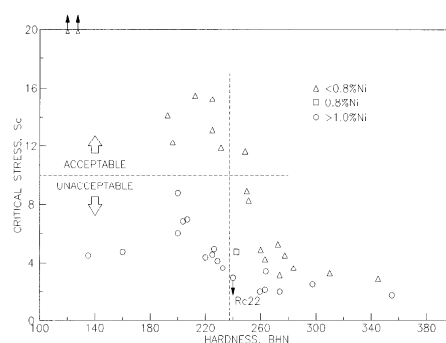


Figura 4.19: Effetto del contenuto di Ni sulla suscettibilità alla tenso corrosione negli acciai basso legati.

Interessante è il fatto che acciai contenenti Ni mostrano una suscettibilità ridotta alla tenso-corrosione nel caso di protezione catodica, effetto contrario rispetto a quello che avviene nell'infragilimento da idrogeno ma indicativo del fatto che il meccanismo anodico dell'SCC persiste. Lo stesso fenomeno si verifica nel caso di T elevate.

4.3.2 Hydrogen Induced Cracking

L'HIC si distingue dall'SSC principalmente perché si ha la ricombinazione dell'idrogeno in forma molecolare sulle interfacce critiche del materiale (inclusioni, bordi di grano, etc.). Da notare che il fenomeno dell'HIC può presentarsi anche in assenza di carico esterno; si differenzia dal fenomeno del blistering in quanto nell'HIC si ha la formazione di cricche sottili al posto dei blister. Da notare che il fenomeno dell'HIC può presentarsi anche in assenza di carico esterno.

Fattori metallurgiche influenzano l'HIC

La suscettibilità all'HIC è fortemente dipendente dalla quantità impurezze presenti nel materiale e dal trattamento termico. Queste variabili influenzano sia la distribuzione dell'idrogeno nel materiale e la natura dei siti in cui l'idrogeno può accumularsi. Lo Zolfo, formando inclusioni di forma allungata come l' MnS , è l'impurezza che maggiormente accresce la suscettibilità all'HIC; mentre è stato osservato che un trattamento di normalizzazione+bonifica è il processo metallurgico che migliora la resistenza a HIC.

4.3.3 Modelli teorici

Si riportano i più importanti meccanismi metallurgici alla base del infragilimento da idrogeno.

Teoria della pressione interna

L'infragilimento da idrogeno è stato legato da Zapffe e Sims alla formazione di idrogeno molecolare ad alta pressione ($10^6 \div 10^8 \text{ atm}$) all'interno di cavità presenti nel metallo. L'avanzamento delle cricche è possibile nel caso in cui la pressione raggiunga il valore

critico, per il *criterio di Griffith*, pari a:

$$p = \sqrt{\frac{2G\gamma_s}{a\pi(1-\nu)}} \quad (4.5)$$

con:

G modulo di taglio;

ν coefficiente di Poisson;

γ_s energia di superficie;

a lunghezza della cricca.

Teoria dell'energia superficiale

Proposto da Petch e Stables, il modello afferma che l'idrogeno riduce l'energia superficiale delle pareti della cricca durante la sua propagazione, diminuendo così la tensione richiesta per portare a frattura il componente.

Come nel modello della decoesione, il modello dell'energia superficiale sembra ragionevole solo nei casi in cui l'idrogeno resti intrappolato sugli strati superficiali o sui bordi di grano, in quanto l'adsorbimento dell'idrogeno deve avvenire contemporaneamente con la propagazione della frattura affinché la riduzione dell'energia superficiale porti alla riduzione dell'energia necessaria alla rottura del componente (vedi Figura 4.20).

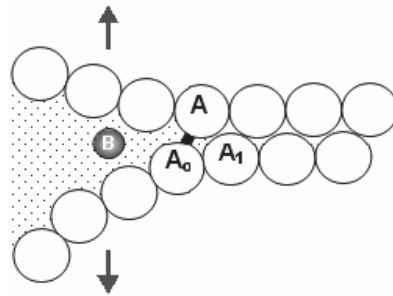


Figura 4.20: Rappresentazione schematica del modello dell'energia superficiale. Il modello richiede che un ione B proveniente dall'ambiente interagisca e riduca la forza coesiva del legame $A-A_0$ all'apice della fessura.

Teoria della decoesione del metallo

Questo modello, introdotto da Troiano e successivamente sviluppato da Oriani. L'idrogeno accumulandosi all'apice della cricca dove la componente idrostatica di trazione è massima, diminuisce l'energia di coesione del reticolo cristallino, promuovendo l'avanzamento della cricca. Il modello può riassumersi in un confronto fra le seguenti quantità:

$$\sigma_{tot} \geq \sigma_f \quad (4.6)$$

con:

$$\sigma_f = \sigma_{f0} - \alpha C_0 \quad (4.7)$$

$$\sigma_{tot} = \sigma_R^H + \sigma_a^H + p_{H_2} \quad (4.8)$$

dove σ_{f0} è la tensione di frattura del materiale in assenza di idrogeno, α è una costante, mentre σ_R^H , σ_a^H e p_{H_2} sono rispettivamente le tensioni residue, la tensione applicata e la pressione generata dalla presenza di una concentrazione C_0 di idrogeno nel reticolo.

Nessun modello può spiegare da solo la totalità dei casi di infragilimento da idrogeno. Questi modelli permettono di evidenziare da un lato il concetto di accumulo di idrogeno e la nozione di intrappolamento, e dall'altro il concetto di quantità minima d'idrogeno necessaria per innescare e propagare una cricca, ovvero il concetto di *concentrazione critica* C_K .

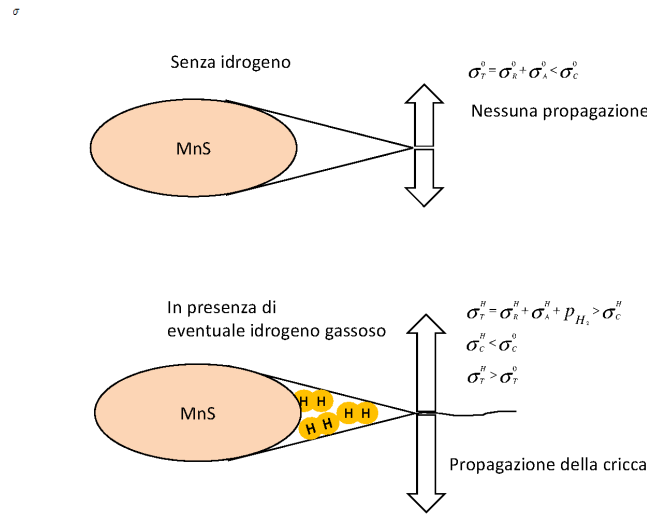


Figura 4.21: Schema del concetto di concentrazione critica.

Come mostrato in Figura 4.21, quando

$$C_H < C_K$$

non si osserva l'avanzamento della cricca: in assenza di idrogeno la forza di coesione è superiore alla sommatoria delle tensioni residue e applicate dall'esterno.

Quando invece

$$C_H > C_K$$

si ha l'innescio e propagazione in presenza di idrogeno. I meccanismi che possono intervenire sono diversi:

- le forze di coesione diminuiscono;
- una pressione di idrogeno si può formare in una eventuale microcavità.

Si possono ipotizzare dei metodi con i quali diminuire o evitare i rischi di infragilimento da idrogeno:

- aumentare il valore di C_K su tutti i difetti;
- diminuire il valore di C_H nei difetti.

C_K dipende dalla geometria e dalla forma del difetto, dalla microstruttura, dalla direzione di applicazione del carico, dalla presenza di impurezze (Sn , P , ect.). Il C_H di una trappola dipende invece dal tempo, dalla temperatura, dal tipo di sorgente di idrogeno (interna oppure esterna), dalla natura della trappola (fisica o chimica), dalla presenza o meno di un campo di sollecitazioni, dalla velocità di spostamento delle dislocazioni mobili (legata alla velocità di deformazione plastica).

4.3.4 Formazione di idruri

Nel caso in cui l'idrogeno reagisca con la matrice metallica o con un elemento di lega per formare idruri (MH_x), si ha un degradamento delle caratteristiche meccaniche dell'acciaio, associato alla precipitazione di questi idruri metallici (fragili) all'apice della cricca. La nuova fase può formarsi spontaneamente o essere indotta dalla deformazione e i tipici metalli coinvolti sono V , Nb , Ta , Ti , Th , U e Zr .

La rottura dell'idruro si può arrestare, nelle matrici più duttili, oppure propagarsi. Dunque in alcune leghe metalliche si ha la propagazione fragile della cricca per precipitazione ripetuta di idruri all'apice della cricca stessa e successivo clivaggio di questi.

Parte II

Attività sperimentali

Capitolo 5

Metallografia

Prima di iniziare la campagna di prove sperimentali sono stati osservati al microscopio ottico e al SEM (si veda l'appendice B) campioni dei tre gruppi di trattamento termico.

5.1 Preparazione del campione

I campioni devono essere preparati in modo opportuno, osservando la seguente procedura:

1. taglio e inglobatura;
2. lucidatura;
3. pulitura e asciugatura.

Dopo aver tagliato i campioni dei materiali da esaminare, con un adeguato lubrificante per evitare di alterarne le caratteristiche, questi sono stati sottoposti a inglobatura. I provini metallici sono inglobati in formelle di resina termoindurente al fine di bloccarli per le successive operazioni di lucidatura. Il campione viene inserito, insieme alla resina in polvere, nel cilindro della pressa dell'inglobatrice e portato gradualmente alla temperatura di $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantenuto sotto pressione ($30 \div 40\text{ MPa}$), per circa 15 minuti. Il successivo raffreddamento completa il processo di sinterizzazione della resina con il provino annegato in essa.

Dopo il processo di inglobatura, la formella viene sottoposta a una prima spianatura meccanica mediante l'utilizzo di carte abrasive. Successivamente si procede con una seconda spianatura *su panno* (a piatti rotanti) con pasta diamantata, necessaria per lucidare il campione. Infine, prima di essere appoggiati sul piano di osservazione, i campioni devono essere puliti con con etanolo, asciugati con un getto di aria fredda e sottoposti ad attacco metallografico.

5.2 Attacco metallografico

Dopo la fase di lucidatura il campione offre all'analisi microscopica una superficie perfettamente lappata, soltanto caratteristiche che esibiscono una differenza di riflettanza

maggiore del 10% possono essere osservate senza un attacco metallografico. La microstruttura, in particolare, è solitamente visibile soltanto previo attacco acido, che, corrodendo selettivamente le fasi più reattive, mette in evidenza la struttura del materiale. Sono state usate due tipologie principali di attacchi:

- attacchi chimici ordinari: corrodono selettivamente le fasi (a essi) più reattive, si passano con del cotone sulla superficie del campione per pochi secondi, e i prodotti di corrosione si dissolvono nell'attacco;
- attacchi colorati: i prodotti di corrosione formano un film stabile sulla superficie del campione, si utilizzano per immersione e talvolta richiedono una preattivazione (ad esempio con Nital).

Per acciai inox martensitici, come VIRGO 38, i reagenti più utilizzati sono quelli in Tabella 5.1, come descritto su [5].

Tipo di attacco	Applicazione
NITAL (acido nitrico al 2 ÷ 4 % in alcol etilico)	Ricerca cricche e stima dimensioni ex-grano austenitico
VILELLA (1 g acido picrico, 5 mL acido cloridrico in 95 mL alcol etilico)	Microstruttura martensite rinvenuta e stima dimensioni ex-grano austenitico
BERAHA CdS (attacco colorato) (10 g tiosolfato di sodio e 3 g metabisolfito di sodio in 100 mL di acqua)	Austenite residua in bianco, carburi in viola o blu, e martensite in marrone
KALLINGS's I (1.5 g cloruro rameico, 33 mL acido cloridrico, 33 mL alcol etilico e 33 mL acqua distillata)	Martensite non rinvenuta

Tabella 5.1: Classificazione degli attacchi utilizzati.

É necessario infine risciacquare con alcol etilico e asciugare il provino con aria fredda.

5.3 Microscopia ottica

L'analisi metallografica è stata svolta mediante microscopio ottico *Leica*. Un campione di ciascuno dei tre gruppi (relativi al trattamento termico subito) è stato osservato in seguito ad attacco Beraha CdS (si veda la figura 5.1). Il reagente utilizzato colora in blu-viola i carburi, in marrone la martensite, e in bianco dovrebbe evidenziare la presenza di austenite residua.

Su tutti i campioni è stata osservata la presenza di carburi, prevalentemente a bordo grano, e una certa quantità di zone biancastre. Tuttavia la certezza della tipologia di

carburi e del quantitativo di austenite residua si potrà avere soltanto mediante ulteriori analisi al TEM.

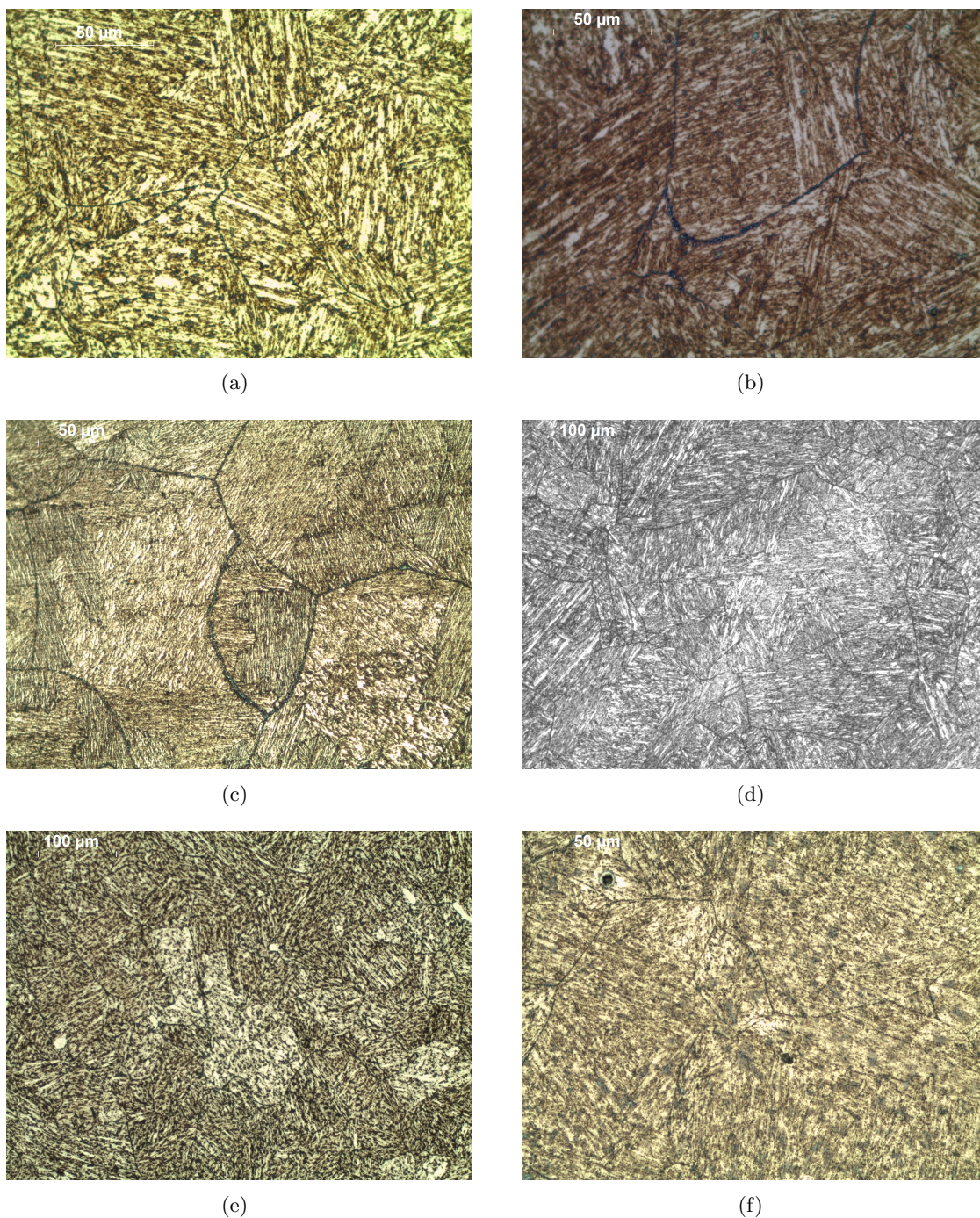


Figura 5.1: Analisi metallografica svolta con microscopio ottico previo attacco Beraha CdS sui campioni del gruppo I (a), O (b), X (c), 1400 (d), 1500 (e) e 1600 (f).

5.4 SEM

Al SEM si notano precipitati sia sul bordo di grano e all'interno degli stessi. Tuttavia la loro identificazione non è stata possibile con microanalisi EDS, in quanto le dimensioni eccessive dello spot di analisi hanno impedito di distinguere la composizione chimica dei precipitati da quella della matrice metallica.

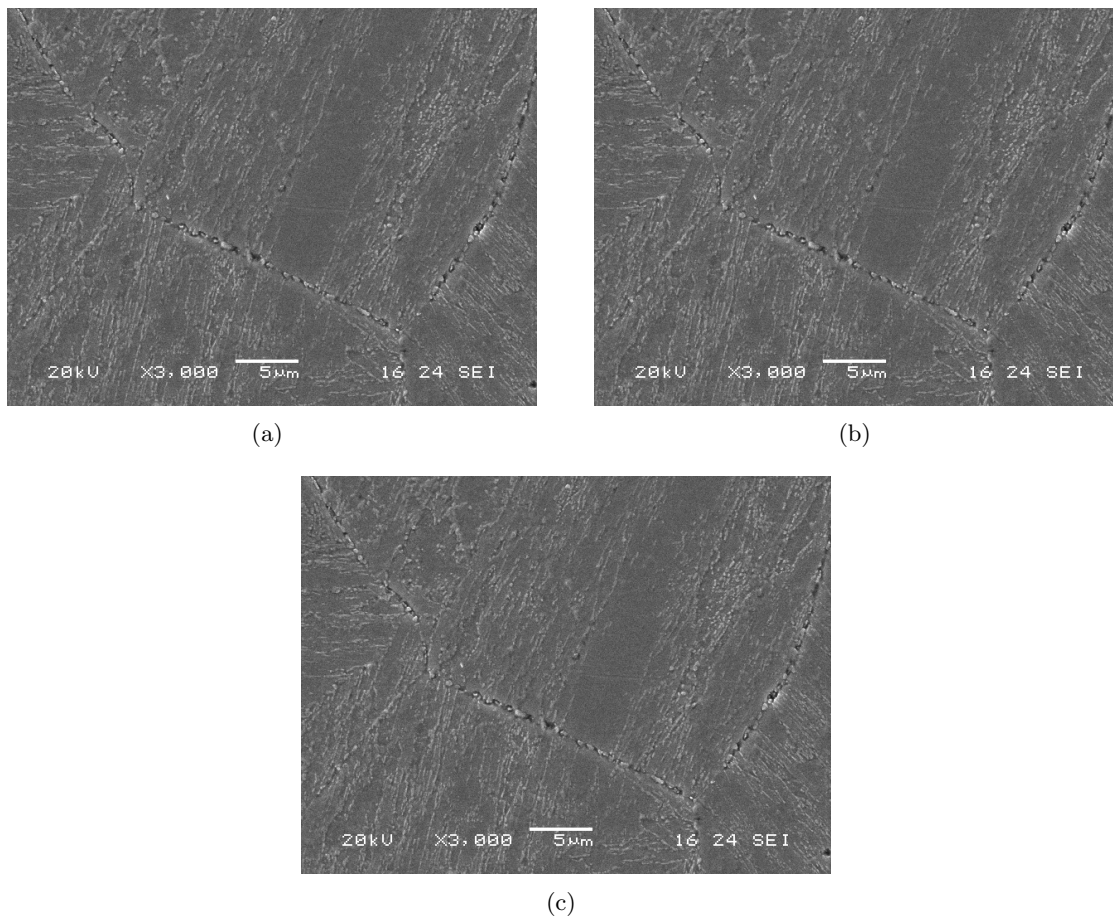


Figura 5.2: Analisi micrografica svolta al SEM per l'individuazione dei carburi su campioni dei gruppi I (a), O (b) e X (c).

Capitolo 6

Prove di permeazione dell'idrogeno

Il fenomeno della permeazione dell'idrogeno, cioè la quantità che entra nella matrice metallica, si presenta durante quei processi elettrochimici che coinvolgono l'evoluzione dell'idrogeno stesso, come la corrosione o la protezione catodica. Come trattato nel capitolo 4, questo può compromettere l'integrità di un'intera struttura.

6.1 Prove di permeazione elettrochimica con HELIOS II

Le prove sperimentali di permeazione sono state eseguite utilizzando il metodo HELIOS II (*Hydrogen Embrittlement Line Instruments and Operative Sensors* brevettato da *Letomec Srl*) e visibile in Figura 6.1. Tale strumento misura la capacità dell'idrogeno di attraversare i materiali (per valutare la diffusione) e quindi la permeabilità (perdita di idrogeno attraverso le pareti di contenimento) consentendo una stima anche della solubilità (quantità di idrogeno che viene assorbita dal materiale).

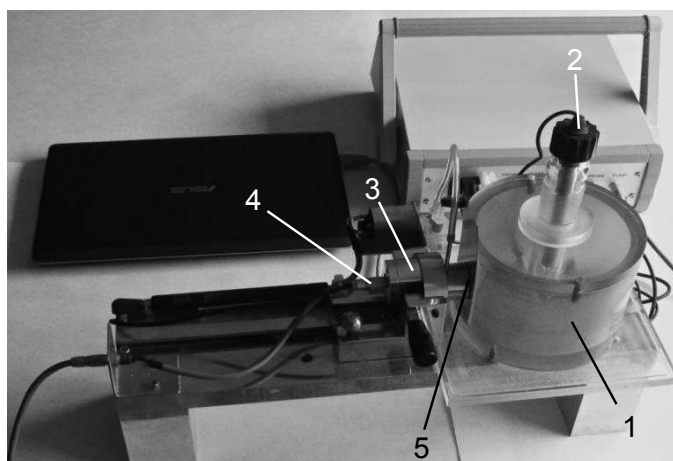


Figura 6.1: Helios II. Sono indicati: 1) cella elettrochimica, 2) elettrodo di riferimento, 3) sensore, 4) pompa, 5) campione.

HELIOS II è composto da una cella, pensata per contenere la soluzione, e da un'apertura laterale, su cui viene posto un campione del materiale in esame (vedi Figura 6.1). E' inoltre presente un'apertura superiore, per introdurre un eventuale elettrodo di riferimento o deareare la soluzione durante l'operazione di permeazione. La cella elettrolitica, dove viene sviluppato idrogeno mediante la reazione elettrochimica in una soluzione diluita di acido solforico, utilizza il campione come catodo, imponendo una corrente catodica opportuna. L'idrogeno atomico prodotto viene adsorbito sulla superficie e in parte diffonde nel metallo attraversando il campione, fuoriuscendo dalla superficie opposta. A contatto con il campione è presente il sensore di flusso (basato sulla tecnologia a filo bollente) il quale, attraverso un'unità elettronica, rileva l'idrogeno che sta permeando e lo codifica in un valore di tensione che viene visualizzato attraverso un apposito software. La pompa garantisce l'aspirazione del flusso d'aria contenente idrogeno, per evitarne il "ristagno" e la saturazione del sensore. La curva di permeazione ottenuta contiene informazioni che riguardano le trappole reversibili, quelle irreversibili e il tasso di occupazione delle stesse. Questo viene poi messo in relazione con la corrente di permeazione, eliminando la variabile incontrollata nelle apparecchiature tradizionali, ossia il valore assoluto del flusso di idrogeno.

6.1.1 Preparazione dei campioni per HELIOS II

Le prove di permeazione mediante HELIOS II sono state effettuate su lamine $70 \times 40 \times 0.5 \text{ mm}$. Questi campioni sono stati puliti utilizzando una spazzola abrasiva e sapone dal potere sgrassante, e successivamente carteggiati manualmente (successione di carte GRIT 500 e GRIT 800, lubrificando le superfici con alcol etilico), per ottenere superfici quanto più simili e lisce. Infine le lamine sono state pulite in acetone agitato con ultrasuoni e asciugate in aria.

6.2 Modello matematico

In assenza di trappole, e supponendo la diffusività dell'idrogeno nell'acciaio costante, il fenomeno della diffusione dell'idrogeno segue la seconda legge di Fick (3.3):

$$C_{,t} = D\nabla^2 C$$

in cui si sono indicati con D la diffusività dell'idrogeno nella matrice metallica (m^2/s) e C la concentrazione di idrogeno ($atomi/m^3$).

Nel caso reale, la presenza di trappole (che vanno a sottrarre idrogeno diffusibile dal reticolo), induce il modello diffusivo a sovrastimare la derivata nel tempo della concentrazione. È necessario quindi un modello generalizzato della permeazione dell'idrogeno nei metalli. Assumendo una distribuzione omogenea dei siti di intrappolamento attraverso lo spessore del piatto, McNabb e Foster [6] hanno sviluppato un modello per l'intrappolamento reversibile, esteso al caso dell'intrappolamento irreversibile, nel modo seguente:

$$\begin{aligned} C_{,t} + N_r v_{,t} + N_i w_{,t} &= D\nabla^2 C \\ v_{,t} &= k_r C(1 - v) - pv \\ w_{,t} &= k_i C(1 - w) \end{aligned} \quad (6.1)$$

dove:

- v, w sono rispettivamente la frazione di trappole reversibili e irreversibili occupate dagli atomi di idrogeno;
- N_r, N_i ($\frac{\text{atomi}}{\text{m}^3}$) sono le concentrazioni delle trappole reversibili e irreversibili;
- k_r, k_i ($\frac{\text{m}^3}{\text{atomi} \cdot \text{s}}$) sono il rateo di cattura degli atomi di idrogeno da parte, rispettivamente, delle trappole reversibili e delle trappole irreversibili, relativo alla loro concentrazione;
- p ($\frac{1}{\text{s}}$) è il rateo di rilascio dell'idrogeno da parte delle trappole reversibili (per le irreversibili $p = 0$ per definizione, a temperatura ambiente).

Il valore della diffusività del reticolo D dipende fortemente dalla temperatura, come mostrato in Figura 6.2, secondo la relazione di tipo Arrhenius 6.2.

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (6.2)$$

in cui:

- D_0 coefficiente massimo di diffusione ($\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$);
- ΔE energia di attivazione per la diffusione ($\frac{\text{J}}{\text{mol}}$);
- $R = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ costante universale dei gas;
- T temperatura corrente (K).

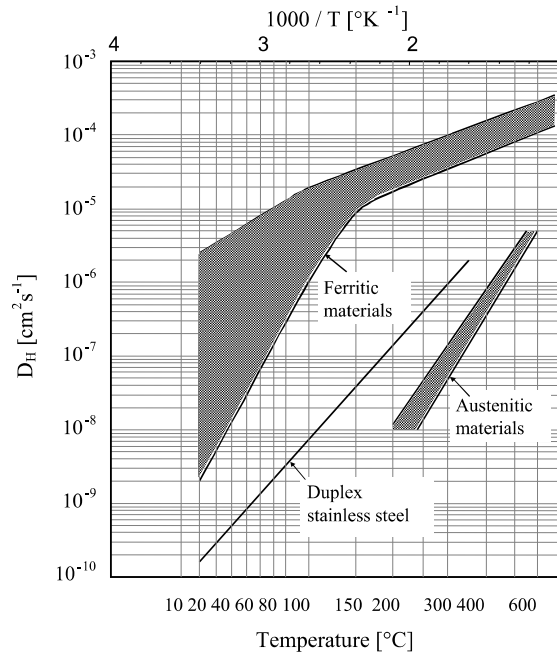


Figura 6.2: Andamento del coefficiente di diffusione in funzione della temperatura.

Nel caso di interesse (monodimensionale) si adotta una forma di espressione con variabili adimensionali, facilmente adattabile alla risoluzione con calcolo numerico alle differenze finite. Per riuscire ad usare questo modello matematico nella interpretazione dei risultati delle permeazioni è necessario usare un metodo matematico che possa essere supportato da calcolatori poco potenti, come il metodo implicito di Crank-Nicholson.

6.2.1 Analisi dimensionale e adimensionalizzazione

Per studiare la diffusione in una piastra piana di spessore l , considerando costante il coefficiente di diffusione, facendo l'ipotesi di monodimensionalità, le variabili più comode sono:

$$\xi = \frac{x}{l}, \quad \tau = \frac{Dt}{l^2}, \quad c = \frac{C}{C_0}$$

dove C_0 è il valore della concentrazione subsuperficiale¹ di idrogeno sulla piastra. Allora possiamo scrivere:

$$C_{,x} = C_{,\xi} \frac{d\xi}{dx} = C_{,\xi} \frac{1}{l} \Rightarrow C_{,xx} = C_{,\xi\xi} \frac{1}{l^2}$$

e

$$C_{,t} = C_{,\tau} \frac{d\tau}{dt} = C_{,\tau} \frac{D}{l^2}$$

In questo modo la legge di Fick in una dimensione (6.3)

$$C_{,t} = DC_{,xx} \tag{6.3}$$

diventa

$$c_{,\tau} = c_{,\xi\xi} \tag{6.4}$$

6.3 Elaborazione dei dati

Come parametro per determinare le proprietà del sistema in esame viene usata la diffusività equivalente D_{eq} . La diffusività equivalente è il valore della diffusività che dovrebbe avere un sistema senza trappole, seguendo quindi la Legge di Fick modificata come segue

$$C_{,t} = D_{eq} C_{,xx}$$

per avere un andamento del flusso simile a quello del sistema (con trappole) che si vuole analizzare.

L'andamento della curva del flusso che rispetta la seconda legge di Fick, in generale, non potrà essere lo stesso di una curva di un sistema intrappolato. Se un sistema segue la (6.3) la forma della curva è fissata e può solo subire delle omotetie temporali al variare di D_{eq} . Viceversa, un sistema intrappolato può avere curve di flusso con andamenti molto particolari.

Il valore della diffusività equivalente, sebbene non possa dare una descrizione esaustiva delle proprietà del sistema, può comunque dare un'idea dell'ordine di grandezza del livello di concentrazione delle trappole all'interno del materiale.

¹La concentrazione di riferimento è quella assorbita sotto la superficie.

6.3.1 Calcolo di D_{eq}

I metodi per calcolare la diffusività equivalente di un sistema sono essenzialmente quattro:

1. *metodo di Devanathan e Stachursky (metodo del 63 %) (D_{63})*;
2. *metodo di Barrer (metodo del time-lag) (D_{t_L})*;
3. *metodo del break through (D_{bt})*;
4. *di Fourier (D_F)*

con l'HELIOS II è stato utilizzato il secondo.

Metodo del time-lag

Per il metodo del time-lag bisogna prendere la curva dell'integrale del flusso di idrogeno nel tempo

$$F(t) = \int_0^t J(\tau) d\tau$$

e determinare l'intercetta con l'asse dei tempi della retta tangente a tale curva quando il sistema è a regime. Chiamando tale tempo t_L , l'espressione della retta tangente è:

$$F(t) = \frac{D_{t_L} C_0}{l} \left(t_L - \frac{l^2}{6D_{t_L}} \right)$$

L'intersezione di tale retta con l'asse delle ascisse dà l'espressione della diffusività equivalente:

$$D_{t_L} = \frac{l^2}{6t_L}$$

In Figura (6.3) è mostrata in via grafica la tecnica sopra descritta.

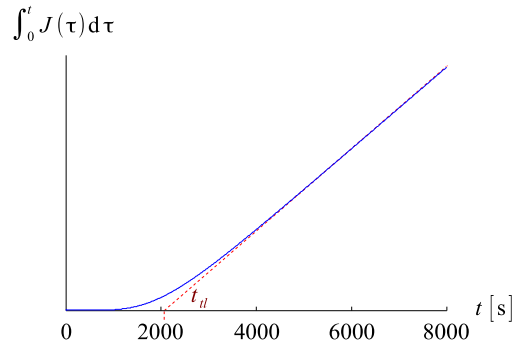


Figura 6.3: Metodo del time lag per la determinazione del coefficiente di diffusione equivalente (D_{t_L}).

6.4 Esito delle prove di permeazione

In Figura 6.4 sono mostrate le curve di permeazione ottenute (a temperatura ambiente) con i tre materiali, utilizzando varie soluzioni di prova. In Tabella 6.1 vengono riassunti i coefficienti di diffusione²calcolati con il metodo del time-lag descritto in precedenza. La corrente catodica è stata settata a 10 mA/cm^2 , valore sufficientemente alto per permettere la generazione dell'idrogeno e in grado di evitare danneggiamenti del materiale.

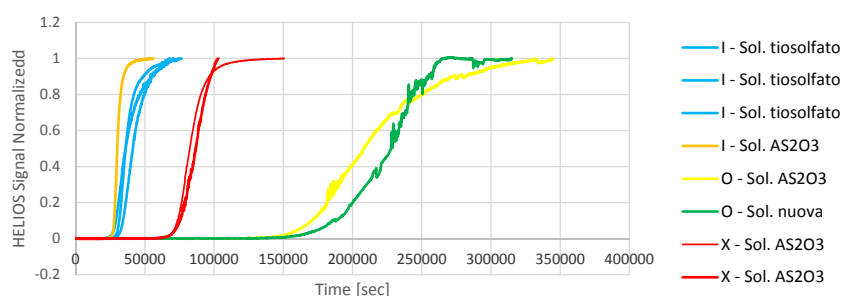


Figura 6.4: Curve di permeazione ottenute con varie soluzioni catodiche.

Gruppo	Soluzione catodica	T (°C)	t_L (s)	D (m^2/s)	\bar{D} (m^2/s)	σ (m^2/s)
I	H_2SO_4 1 N + $Na_2S_2O_3$ 10^{-3} M	25	43800 39219 37926	$9.5 \cdot 10^{-13}$ $1.06 \cdot 10^{-12}$ $1.10 \cdot 10^{-12}$	$1.04 \cdot 10^{-12}$	$7.7 \cdot 10^{-10}$
	H_2SO_4 1 N + As_2O_3 10 mg/L	25	39219	$1.35 \cdot 10^{-12}$		
	-	60	-	$1.54 \cdot 10^{-12}$	-	-
O	H_2SO_4 1 N + As_2O_3 10 mg/L	25	220440	$1.89 \cdot 10^{-13}$	$1.84 \cdot 10^{-13}$	$7.7 \cdot 10^{-11}$
	Na_2SO_4 0.9 N + H_2SO_4 0.1 N + $Na_2S_2O_3$ 10^{-2} M	25	233913	$1.78 \cdot 10^{-13}$		
	-	60	-	$2.58 \cdot 10^{-13}$	-	-
X	H_2SO_4 1 N + As_2O_3 10 mg/L	25	85381 88994	$4.88 \cdot 10^{-13}$ $4.68 \cdot 10^{-13}$	$4.78 \cdot 10^{-13}$	$1.4 \cdot 10^{-10}$
	-	60	-	$6.57 \cdot 10^{-13}$	-	-

Tabella 6.1: Coefficienti di diffusione relativi ai tre gruppi degli acciai smss ottenuti a varie temperature e con diverse soluzioni catodiche.

²I coefficienti di diffusione in temperatura (60 °C) sono stati stimati sulla base di prove di permeazione eseguite a quelle temperature sugli stessi acciai, ma con un solo rinvenimento.

Capitolo 7

Procedura sperimentale di idrogenazione dei campioni

La campagna di prove è stata eseguita su campioni precedentemente caricati con idrogeno, fanno eccezione i provini cilindrici sottoposti a SSRT direttamente nella soluzione *NACE A* secondo la normativa NACE TM0177 [7].

Prima di tutto è stata effettuata la pulizia della superficie dei campioni in ultrasuoni in acetone, al fine di eliminare eventuali ostacoli all'ingresso dell'idrogeno, che potrebbero alterare le condizioni di carica. Nel caso di provini per SSRT si è inoltre provveduto a sigillare con silicone le zone destinate all'afferraggio, al fine di proteggerle dalla soluzione di carica. Segue l'idrogenazione con il metodo di caricamento scelto e, previo ulteriore lavaggio del tratto utile con acqua distillata ed etanolo, sono stati utilizzati per le rispettive prove sperimentali.

7.1 Idrogenazione secondo NACE TM0177

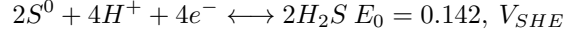
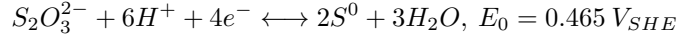
La normativa prevede l'immersione del provino nella soluzione durante le prove SSRT. La soluzione è la NACE A, con pH iniziale pari a 2.7; la soluzione deve essere saturata di H_2S prima del contatto col campione; il pH si alza durante la prova e deve mantenersi inferiore a 4, altrimenti deve essere invalidata. Si noti che, se il rapporto volume della soluzione - area del provino viene mantenuto costante, e se si provvede a un'adeguata deareazione della soluzione per escludere la presenza di ossigeno nell'autoclave, come previsto dallo standard, il pH si mantiene entro il valore limite. Per l'esecuzione di queste prove sono necessari laboratori con adeguati sistemi di climatizzazione, impianto di abbattimento dell'acido solfidrico e sistema di monitoraggio dell'atmosfera interna, in considerazione della tossicità di tale gas.

7.2 Predrogenazione dei provini

Per precaricare di idrogeno i campioni sono state utilizzate tre tecniche: idrogenazione in soluzione NACE, idrogenazione elettrochimica con corrente catodica imposta e con anodo sacrificale.

7.2.1 Idrogenazione per immersione NACE A modificata

La soluzione NACE A è stata modificata per poter essere utilizzata in laboratorio, utilizzando al posto dell'acido solfidrico (estremamente tossico, corrosivo e infiammabile), il tiosolfato di sodio; questo sale non tossico è infatti in grado, in una soluzione a pH 2.7, di ridursi producendo acido solfidrico secondo le seguenti reazioni:



Si noti che lo ione solfuro è in grado di precipitare, sulla superficie del campione, come solfuro di ferro; questo deposito nerastro costituisce un ostacolo all'ingresso dell'idrogeno nel reticolo cristallino.

Durante questi caricamenti è stata osservata una perdita di massa maggiore nei campioni con più austenite residua e inversamente proporzionale al quantitativo di idrogeno assorbito.

7.2.2 Idrogenazione elettrochimica con corrente catodica imposta

Attraverso diverse soluzioni elettrolitiche e densità di corrente (o potenziali) è stato possibile ottenere concentrazioni di idrogeno molto variabili, dalle frazioni di *ppm* a oltre 200 *ppm*. Uno schema semplificato della cella elettrochimica utilizzata è rappresentato in Figura 7.1.

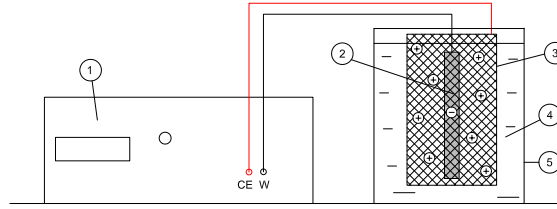


Figura 7.1: Schema della cella elettrochimica utilizzata per l'idrogenazione dei provini con corrente catodica imposta, con: 1. potenziostato, 2. provino, 3. elettrodo in *Pt*, 4. soluzione elettrolitica, 5. becher.

I due elettrodi della cella sono costituiti dal campione (che funziona da catodo) e da un anodo circolare (per un caricamento uniforme del campione) di platino, immersi nella soluzione elettrolitica. Ambedue gli elettrodi sono collegati al potenziostato (funzionante in condizioni galvanostatiche).

Nel caso in cui debbano essere caricati più campioni nella stessa cella elettrochimica (ad esempio un provino SSRT e un testimone per la misura dell'idrogeno assorbito) è necessario verificare che i catodi siano sottoposti alle medesime condizioni. Il montaggio in serie o in parallelo non garantisce la condizione desiderata, il procedimento adottato è stato il seguente:

1. montaggio della cella con campione singolo, impostando il potenziostato in modalità galvanostatica, per erogare la corrente desiderata (corrispondente alla densità di corrente richiesta);
2. misura, tramite elettrodo di riferimento e multimetro, del potenziale esistente tra provino ed elettrodo di riferimento;
3. passaggio in modalità potenziostatica imponendo la differenza di potenziale appena misurata;
4. inserimento degli altri campioni collegati in parallelo;
5. verifica, tramite amperometro, dell'effettiva corrente (e quindi densità di corrente) circolante nel campione.

Con questo procedimento si arriva alla condizione di Figura 7.2 nel caso in cui la resistenza della soluzione elettrolitica sia trascurabile. Ogni campione, con resistenza R_n , sarà attraversato da una corrente

$$I_n = \frac{V}{R_n}$$

inoltre poichè i campioni sono dello stesso materiale essi hanno la stessa resistività

$$\rho = \frac{E}{J}$$

con E campo elettrico anch'esso uguale per ogni elemento in quanto

$$V = EL_n$$

ricordando che

$$R_n = \rho \frac{L_n}{A_n}$$

dove si è indicato con L_n la *lunghezza* e A_n l'*area* attraversata dalla corrente, risulta necessariamente

$$I_n = \frac{EL_n}{\frac{E}{J} \frac{L_n}{A_n}} = JA_n$$

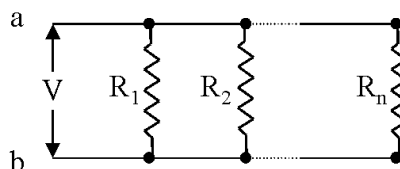


Figura 7.2: Semplice schema di resistenze in parallelo.

L'ipotesi di trascurabilità della resistenza intrinseca della soluzione è stata verificata per tutte le soluzioni, ed è risultato che non è accettabile soltanto per le soluzioni con $NaOH$. Quindi per le soluzioni con idrossido di sodio risulta rilevante la distanza dei campioni dall'anodo, in quanto avranno potenziali di riferimento diversi a causa della resistenza della soluzione elettrolitica.

7.2.3 Idrogenazione con anodo sacrificale

L'altro metodo di caricamento utilizzato è la protezione catodica con anodo sacrificale in magnesio in soluzione al 3.5% $NaCl$, si veda la condizione di Figura 7.3(a).

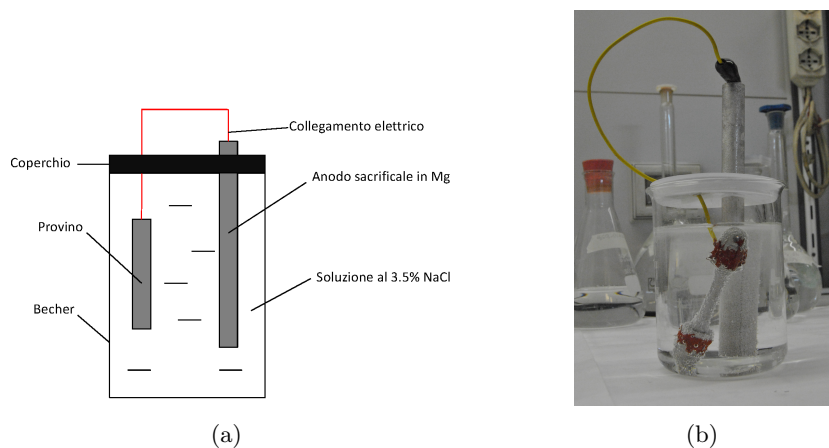


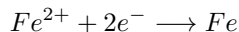
Figura 7.3: Schema (a) e foto con provino cilindrico in acciaio smss (b) della cella galvanica con anodo sacrificale in magnesio.

Le reazioni che si instaurano sono:

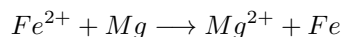
reazione di ossidazione



reazione di riduzione



reazione netta



Il potenziale che si instaura nella cella è stato misurato con un elettrodo di riferimento, ed è dato da:

$$V = V_{Fe^{2+}/Fe}^0 - V_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -0.44 - (-2.38) = 1.96 \text{ V}$$

7.3 Lettura del contenuto di idrogeno

La lettura della quantità di idrogeno contenuto nei campioni è stata fatta tramite il determinatore di idrogeno *LECO DH630* descritto in appendice B. I provini sono stati riscaldati in atmosfera controllata di azoto, a una temperatura di $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ per un tempo di 30 min , per misurare l'idrogeno totale (per l'acciaio VIRGO 38 sia il diffusibile, sia l'intrappolato desorbono completamente a questa temperatura).

Dall'integrale del segnale fornito dal sensore, l'apparecchio, una volta inserita la massa del campione testato, restituisce direttamente la concentrazione di idrogeno contenuta nello stesso. Questa procedura è stata eseguita anche sui provini sottoposti alla prova di SSRT, effettuando la misura immediatamente dopo il termine della prova di trazione. I Risultati così ottenuti sono però soltanto indicativi: sia perché durante la prova una parte dell'idrogeno fuoriesce dal campione (effetto non trascurabile soprattutto nel caso di D elevato), sia perché è necessario tagliare il provino (con conseguente aumento di temperatura) prima di introdurlo nello strumento, per eliminare le teste dei provini protette con silicone durante il caricamento e quindi non idrogenate.

La perdita di idrogeno, senza considerare l'effetto della concentrazione di tensione segue l'equazione, per provini cilindrici:

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{4.8Dt}{d^2}}$$

dove:

$C(t)$: concentrazione di idrogeno al tempo t ;

C_0 : concentrazione iniziale;

t : tempo;

D : coefficiente di diffusione;

d : diametro del provino nella sezione di misura.

Capitolo 8

Prove di solubilità

Le prove di solubilità sono state effettuate su piastrine $40 \times 14 \text{ mm}$ con uno spessore $2l = 0.5 \text{ mm}$. Tali prove hanno permesso di stimare la concentrazione di idrogeno C_0 presente sulla superficie dei campioni in funzione del metodo di caricamento utilizzato, da cui, tramite il modello matematico di Crank [8] sono stati scelti i metodi di idrogenazione per le prove di SSRT. Inoltre, tali prove, hanno reso possibile un ulteriore confronto (indiretto) delle microstrutture ottenute con i tre trattamenti, in quanto i differenti contenuti di austenite residua comportano un differente assorbimento di idrogeno (proporzionale alla quantità di γ_r stessa poiché si comporta da trappola reversibile se si trova in una matrice martensitica 3).

8.1 Determinazione di C_0

Assumendo i campioni come delle membrane sottili, caricate con una distribuzione di idrogeno iniziale uniforme nulla ($C(0) = 0$) nell'intero spessore $-l < x < l$, e una concentrazione superficiale costante C_0 . La soluzione della prima legge di Fick, per il caso monodimensionale è data da:

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right) \quad (8.1)$$

Per tempi brevi la (8.1) diventa:

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)l-x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)l+x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (8.2)$$

Le equazioni (8.1) e (8.2) possono essere adimensionalizzate tramite i seguenti parametri

$$\tau = \frac{Dt}{l^2}, \quad \xi = \frac{x}{l}$$

per tabellare la variazione di concentrazione $C(x, t)$ al variare di D, t, l, x in funzione dei parametri precedenti. Questo lavoro è stato svolto da Carslaw e Jaeger [9] e riassunto in Figura 8.1 (i numeri sulle curve sono i valori del parametro τ).

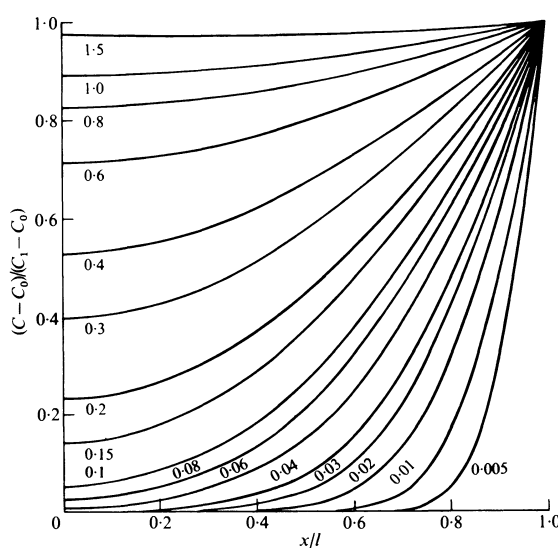


Figura 8.1: Distribuzione di concentrazione al variare del tempo in una piastra con concentrazione iniziale C_0 e superficiale C_1 .

Implementando la funzione sul software *Matlab* è stato possibile utilizzare il modello nei seguenti modi:

1. misurata la concentrazione di idrogeno totale presente nel campione, per un determinato caricamento (quindi noto il tempo di carica e la relativa curva dell'abaco), per ricavare la concentrazione superficiale C_0 ;
2. nota la C_0 , ottenuta come nel punto precedente, possiamo stimare la concentrazione totale di idrogeno al variare del tempo di caricamento nella medesima soluzione.

8.2 Risultati delle prove di solubilità

In Tabella 8.1 sono riassunti i risultati delle prove di solubilità effettuate su campioni dei tre materiali, mentre nella Figura 8.2 sono mostrati gli andamenti delle concentrazioni al variare del tempo di caricamento. Si noti che è stata assunta satura la lamina con concentrazione superiore all'80 % di C_0 nell'intero spessore.

Metodo di idrogenazione	Tempo (h)	Gruppo	C_{HLECO} (ppm)	C_0 (ppm)
Protezione catodica con <i>Mg</i> in 3.5 % <i>NaCl</i> $T = 25^\circ C$	24	I	$4.5 \div 4.9$	$4.5 \div 4.9$
	48	O	$6.2 \div 7.5$	$8.1 \div 9.8$
	48	X	5.5	5.7
Protezione catodica con <i>Mg</i> in 3.5 % <i>NaCl</i> $T = 60^\circ C$	24	I	$5.3 \div 6.8$	Saturaz.
	48	O	$10.4 \div 12.7$	$12.2 \div 13.6$
	48	X	$6.5 \div 7.6$	Saturaz.
NACE - A + $Na_2S_2O_3 \cdot 10^{-3} M$ $pH = 3.5$ $T = 25^\circ C$	24	I	19.9	Saturaz.
	48	O	$38.1 \div 39.9$	¹
	48	X	$35.5 \div 40.7$	Saturaz.

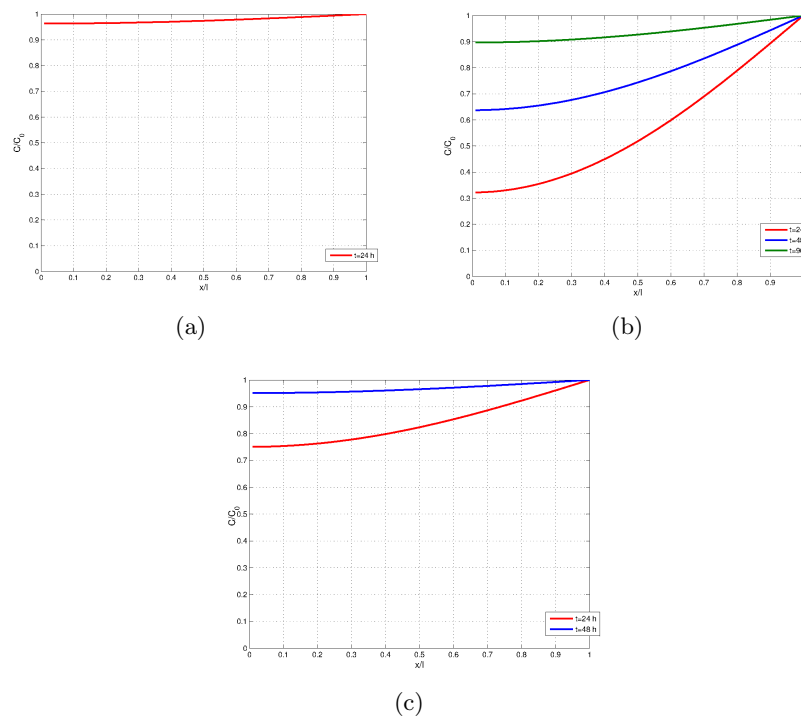
Tabella 8.1: continua nella prossima pagina

¹L'idrogenazione dei campioni è stata interrotta prima del tempo di saturazione in quanto la perdita di massa dopo 48 h superava già il 20 %.

Tabella 8.1: continua dalla pagina precedente

Metodo idrogenazione	Tempo (h)	Gruppo	C _{HLECO} (ppm)	C ₀ (ppm)
H_2SO_4 1 N + 10mg/L As_2O_3 $pH = 2.7$ $T = 25^\circ C$	96	I	41 ÷ 61.4	Saturaz.
	96	O	125	Saturaz.
	96	X	91.9 ÷ 95.4	Saturaz.
NaOH 0.1 N + 10 mg/L As_2O_3 $pH = 2.7$ $T = 25^\circ C$	96	I	9.3	Saturaz.
	96	O	16.5	Saturaz.
	96	X	14	Saturaz.
3.5 % NaCl $ddp = -1000$ mV $T = 25^\circ C$	24	I	3.8 ÷ 4.6	Saturaz.
	48	O	6.2 ÷ 7.7	8.1 ÷ 10
	24	X	5.6 ÷ 6.2	6.7 ÷ 7.4

Tabella 8.1: Prove di solubilità.

**Figura 8.2:** Andamenti delle concentrazioni di idrogeno nello spessore di campioni di spessore 0.5 mm provenienti dai gruppi (a) I, (b) O e (c) X. Temperatura di riferimento $T = 25^\circ C$.

8.3 Diffusione nei provini per SSRT

La conoscenza della concentrazione superficiale C_0 per i vari materiali, nelle diverse condizioni di caricamento, può essere usata per stimare la quantità media contenuta nei provini cilindrici per lo SSRT. In questo caso è comodo esprimere la seconda legge di Fick in coordinate cilindriche. Questo lo si può fare considerando il cambio di variabili:

$$\begin{aligned}x &= r \cos \theta \\y &= r \sin \theta\end{aligned}$$

che porta all'espressione per la diffusione in un cilindro:

$$C_{,t} = \frac{1}{r} \left[(rDC_{,r})_{,r} + \left(\frac{D}{r} C_{,\theta} \right)_{,\theta} + (rDC_{,z})_{,z} \right] \quad (8.3)$$

assumendo il cilindro sufficientemente lungo da avere solo diffusione radiale $C = C(r, t)$, la (8.3) diventa:

$$C(r, t)_{,t} = \frac{1}{r} (rDC(r, t)_{,r})_{,r} \quad (8.4)$$

Definito a il raggio del cilindro, per una concentrazione superficiale costante, le condizioni sono ancora:

$$C(r, t) = C_0 \text{ per } r = a, \quad t \geq 0$$

$$C(r, t) = 0 \text{ per } 0 < r < a, \quad t = 0$$

La soluzione è:

$$\frac{C(r, t)}{C_0} = 1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{e^{-D\alpha_n^2 t} J_0(r\alpha_n)}{\alpha_n J_1(a\alpha_n)} \quad (8.5)$$

dove:

- $J_i(x)$ sono funzioni di Bessel di ordine i^2 ;
- α_n sono le radici positive dell'equazione:

$$J_0(a\alpha_n) = 0$$

Per piccoli tempi, e non considerando valori r/a troppo piccoli, la (8.5) può essere approssimata con:

$$\begin{aligned} \frac{C(r, t)}{C_0} = & \sqrt{\frac{a}{r}} \operatorname{erfc} \left(\frac{a-r}{2\sqrt{Dt}} \right) + \frac{a-r}{4a} \sqrt{\frac{Dta}{r^3}} \operatorname{ierfc} \left(\frac{a-r}{2\sqrt{Dt}} \right) + \\ & + \frac{9a^2 - 7r^2 - 2ar}{32} \frac{Dt}{\sqrt{a^3 r^5}} i^2 \operatorname{erfc} \left(\frac{a-r}{2\sqrt{Dt}} \right) + \dots \end{aligned} \quad (8.6)$$

La distribuzione di concentrazione in un cilindro di lunghezza infinita (tale da considerare il flusso solo radiale) può essere espressa in termini di due variabili adimensionali:

$$\tau = \frac{Dt}{a^2}, \quad \rho = \frac{r}{a}.$$

L'andamento di $C(\rho, \tau)/C_0$ è stato tracciato ancora da Jaeger e Carslaw ed è mostrato in Figura 8.3.

²Le funzioni di Bessel o armoniche cilindriche hanno la forma

$$J_i(x) = \left(\frac{x}{2} \right)^2 \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n \left(\frac{x}{2} \right)^{2n}}{n! \Gamma(\alpha + n + 1)}$$

dove compare anche la funzione *gamma di Eulero*.

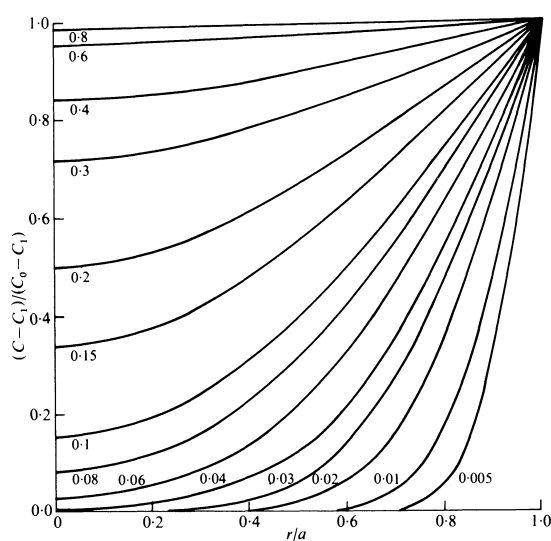


Figura 8.3: Distribuzione di concentrazione in un cilindro di lunghezza infinita al variare del tempo t , con concentrazione iniziale C_1 (nelle prove si assume $C_1 = 0$) e superficiale C_0 . I numeri sulla curva sono i valori Dt/a^2 .

Con questo modello è possibile, avendo determinato C_0 tramite le prove di solubilità effettuate sulle piastrine, calcolare l'integrale sotteso ad una determinata curva (relativa a un certo tempo di carica) e stimare la concentrazione \bar{C} mediata sul volume. Infatti con i coefficienti di diffusione di VIRGO 38 nelle tre varianti di rinvenimento non è stato possibile saturare i provini cilindrici in tempi ragionevoli.

Capitolo 9

Prove *Slow Strain Rate*

Le prove SSRT sono state utilizzate per valutare gli effetti del fenomeno dell'SSC in laboratorio. L'applicazione di una deformazione dinamica lenta oltre il limite elastico, con il campione preidrogenato o immerso in un ambiente appropriato, promuove infatti l'infragilimento, come descritto in [10]. Le SSRT sono state svolte con *strain rate* pari a $10^{-5} s^{-1}$ per i microprovini e i cilindrici preidrogenati, mentre per i provini cilindrici immersi nella NACE è stato scelto $10^{-6} s^{-1}$. Il valore di $\dot{\epsilon}$, deve essere sufficientemente alto da consentire all'*Environmentally Induced Cracking* di dominare sugli effetti dei difetti locali del materiale, allo stesso tempo velocità troppo basse devono essere evitate perché darebbero modo al film passivato di formarsi, impedendo al fenomeno corrosivo di instaurarsi.

9.1 Prove secondo la normativa ASTM F 519 con microprovini

I tempi di carica dei provini cilindrici sono stati stimati tramite i coefficienti di diffusione ricavati dalle prove di permeazione e il modello diffusivo di Crank [8] per cilindri: poiché la saturazione di ciascun provino cilindrico richiederebbe alcune settimane, si è ritenuto opportuno effettuare prove meccaniche secondo la normativa ASTM F 519 [11] su microprovini piani (ricavati dalle piastrine in dotazione), che necessitano di tempi di idrogenazione nettamente inferiori. I microprovini sono quelli di Figura 9.3.

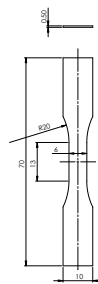


Figura 9.1: Microprovino per SSRT.

I metodi di carica sono stati scelti utilizzando le prove di solubilità svolte precedentemente sulle piastrine. Sui microprovini si è provveduto a isolare le estremità destinate all'afferraggio sulla macchina di prova con silicone.

Prove preliminari di flessione hanno mostrato che provini caricati di H al primo accenno di deformazione plastica sovrainposta (in esame materiale I) presentano una superficie di rottura totalmente fragile intergranulare

9.1.1 Risultati delle prove di trazione sui microprovini

Nelle Tabelle 9.1 e 9.3 sono riassunti i risultati delle prove, mentre in Figura 9.3 sono mostrate le curve di regressione dell'allungamento a rottura con i relativi indici di fragilizzazione.

Metodo di idrogenazione	R_m (MPa)		A %		C_0 (ppm)
TQ	918	908	14.5	16.4	0
Protezione catodica con Mg in 3.5 % di $NaCl$ $T = 25^\circ C$, $t = 3$ gg	936	917	10.9	7.3	$4.5 \div 4.9$
Protezione catodica con Mg in 3.5 % di $NaCl$ $T = 60^\circ C$, $t = 3$ gg	915	908	13.2	11.5	$5.3 \div 6.8$
NACE A + $Na_2S_2O_3$ $10^{-3} M$ $t = 20$ h	758		0.15		19.9
H_2SO_4 + 10 mg/L As_2O_3 $t = 20$ h	806		0.20		$41 \div 61.4$
$NaOH$ + 10 mg/L As_2O_3 $t = 20$ h	918	822	5.2	5.1	9.3
Protezione imposto -1000 mV in 3.5% di $NaCl$ $t = 24$ h	847	920	11.2	11.1	$3.8 \div 4.6$

Tabella 9.1: Risultati delle prove SSRT per i microprovini provenienti dal gruppo I, caricati con vari metodi di idrogenazione.

Per la valutazione dell'entità dell'infragilimento è stato scelto come parametro di riferimento l'allungamento percentuale a rottura del provino A % (unico dato disponibile in mancanza di estensometro di adeguata dimensione durante le prove). In Figura 9.2 l'*Indice di fragilità* F %, definito di seguito (9.1), è messo in relazione con il metodo di caricamento; il valore di soglia adottato è una riduzione del 30 % come da standard internazionale.

$$F_A \% = \frac{A_{TQ} \% - A_H \%}{A_{TQ} \%} \cdot 100 \quad (9.1)$$

Metodo di idrogenazione	R_m (MPa)		A %		C_0 (ppm)
TQ	877	879	19.8	19.2	0
Protezione catodica con Mg in 3.5 % di $NaCl$ $T = 25^\circ C$, $t = 3\text{ gg}$	862	872	11.4	12.5	$8.1 \div 9.8$
Protezione catodica con Mg in 3.5 % di $NaCl$ $T = 60^\circ C$, $t = 3\text{ gg}$	824	873	16.9	15.7	$12.2 \div 13.6$
NACE A $+Na_2S_2O_3\ 10^{-3}\ M\ t = 20\ h$	777		1.5		$38.1 \div 39.9$
H_2SO_4 $+10\ mg/L\ As_2O_3\ t = 20\ h$	736		1.2		125
$NaOH$ $+10\ mg/L\ As_2O_3\ t = 20\ h$	849	880	6	8.2	$16.5 \div 29.3$
Protezione imposto $-1000\ mV$ in 3.5% di $NaCl$ $t = 24\ h$	879	864	13.4	9.9	$8.1 \div 10$

Tabella 9.2: Risultati delle prove SSRT per i microprovini provenienti dal gruppo O, caricati con vari metodi di idrogenazione.

Metodo di idrogenazione	R_m (MPa)		A %		C_0 (ppm)
TQ	859	832	14.5	15.6	0
Protezione catodica con Mg in 3.5 % di $NaCl$ $T = 25^\circ C$, $t = 3\text{ gg}$	909	827	12	13	5.7
Protezione catodica con Mg in 3.5 % di $NaCl$ $T = 60^\circ C$, $t = 3\text{ gg}$	901	916	12.1	11.9	$6.5 \div 7.6$
NACE A $+Na_2S_2O_3\ 10^{-3}\ M\ t = 20\ h$	726		1.4		$35.5 \div 40.7$
H_2SO_4 $+10\ mg/L\ As_2O_3\ t = 20\ h$	820		0.21		$91.9 \div 95.4$
$NaOH$ $+10\ mg/L\ As_2O_3\ t = 20\ h$	919	915	6.9	8.2	$14 \div 28.6$
Protezione imposto $-1000\ mV$ in 3.5% di $NaCl$ $t = 24\ h$	887	893	10.6	12.8	$6.7 \div 7.4$

Tabella 9.3: Risultati delle prove SSRT per i microprovini provenienti dal gruppo X, caricati con vari metodi di idrogenazione.

In Figura 9.2 l'indice di fragilizzazione $F\%$ è messo in relazione con il metodo di caricamento.

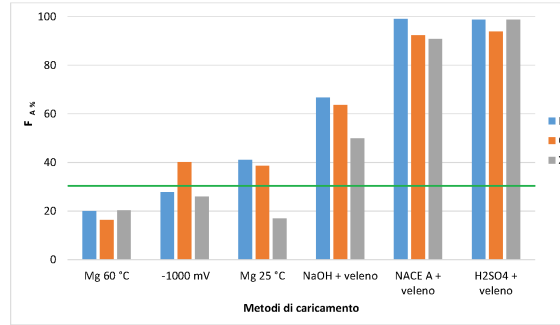


Figura 9.2: Indice di fragilità relativo all'allungamento a rottura in funzione del metodo di caricamento, in verde è evidenziato il valore di soglia.

Analisi statistica dei risultati

Poiché tutti i provini hanno evidenziato una rottura di tipo fragile, si è condotta un'analisi statistica sulla tensione ultima, ritenuta più significativa rispetto alla riduzione percentuale di area ($Z\% = 1 \div 7\%$ per tutti i campioni).

E' stata utilizzata la seguente curva di regressione

$$y(x) = m_1 + \frac{m_2}{\cosh\left(\frac{x}{m_3}\right)} \quad (9.2)$$

tale curva è caratterizzata da un asintoto orizzontale e da un punto di flesso, e i tre parametri hanno il seguente significato:

- m_1 individua la posizione dell'asintoto orizzontale;
- m_2 determina la distanza tra asintoto e valore massimo, influenzando la velocità di transizione duttile-fragile;
- m_3 stabilisce la posizione del punto di flesso, quindi localizza la curva rispetto all'asse x.

Nelle Tabelle in Figura 9.3 sono riportati i valori dei parametri di *best fit* ottenuti con il software *KaleidaGraph*.

Dalla *teoria dei piccoli campioni* si ricavano le curve limite della banda di dispersione (C.2) con un'affidabilità del 95%

$$y_d(x) = m_1 + \frac{m_2}{\cosh\left(\frac{x}{m_3}\right)} \pm t_\alpha \frac{s}{\sqrt{N-1}} \quad (9.3)$$

Assumendo $\alpha = 0.95$ e una numerosità campionaria N , si utilizzano le funzioni *Excel VAR* e *INV.T* per ottenere rispettivamente lo stimatore dello scarto quadratico medio s e la t di Student.

Il risultato grafico dell'analisi statistica è mostrato in Figura 9.3, dove in verde è rappresentato l'indice di fragilizzazione relativo ad una riduzione del 30% della tensione ultima del *tal quale*.

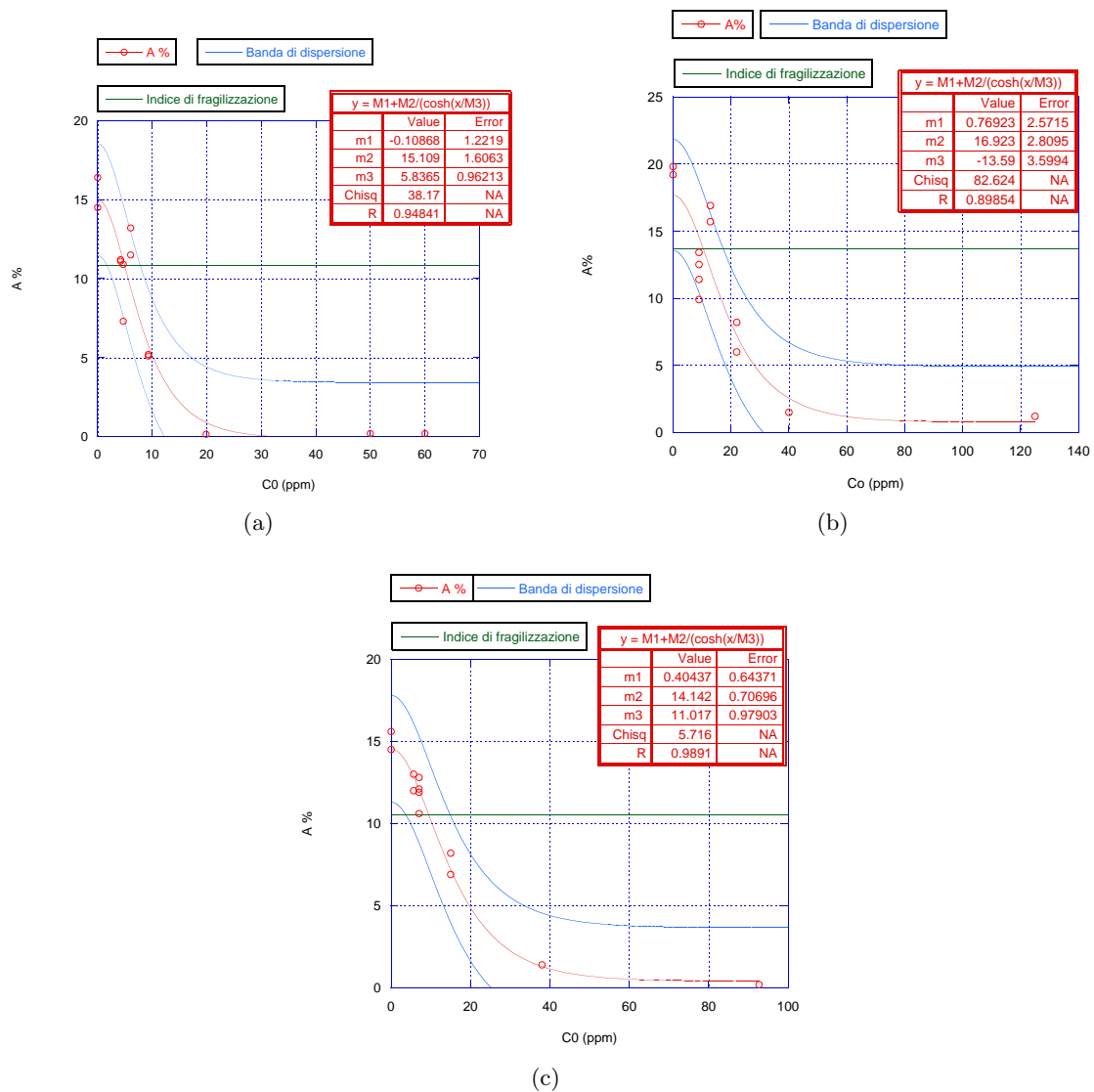


Figura 9.3: Curve di regressione dell'allungamento percentuale a rottura in funzione della concentrazione superficiale: (a) I, (b) O, (c) X.

I risultati delle prove effettuate secondo la normativa ASTM F519 appaiono significativi a livello qualitativo. La grandezza utilizzata per valutare l'infragilimento degli acciai, come spiegato precedentemente, è l'allungamento percentuale a rottura: per i campioni I il superamento della soglia critica risulta in corrispondenza della condizione di idrogenazione con Mg in $NaCl$ a $25^\circ C$, dove i test effettuati risultano rispettivamente uno sopra ed uno sotto rispetto alla soglia di infragilimento (Figura 9.3(a) e 9.2). Per il gruppo O la soluzione di $NaOH$ con veleno di ricombinazione (Figura 9.3(b)) mentre con l'indice di fragilità in Figura 9.2 risulta critico il caricamento con potenziale imposto -1000 mV . Infine per i campioni X la soluzione critica risulta sempre quella relativa alla soda caustica (Figura 9.3(c) e 9.2). Dal confronto fra i materiali l'indice di fragilità aumenta drasticamente dalla soluzione con Mg a $25^\circ C$ in poi, con una leggera tendenza del campione X ad una migliore resistenza.

9.2 Frattografia

Si riporta lo studio delle superfici di frattura mediante analisi SEM (*Scanning Electron Microscope*) dei microprovini, sottoposti a prova ASTM F519. I campioni caricati con idrogeno nelle soluzioni con $NaOH$, H_2SO_4 e NACE A modificata con tiosolfato mostrano comunque ampie zone duttili verso il centro dei provini, come si evince dai risultati delle prove meccaniche (rottura finale per ragioni meccaniche dopo la propagazione dovuta all'effetto dell'idrogeno).

Gruppo I

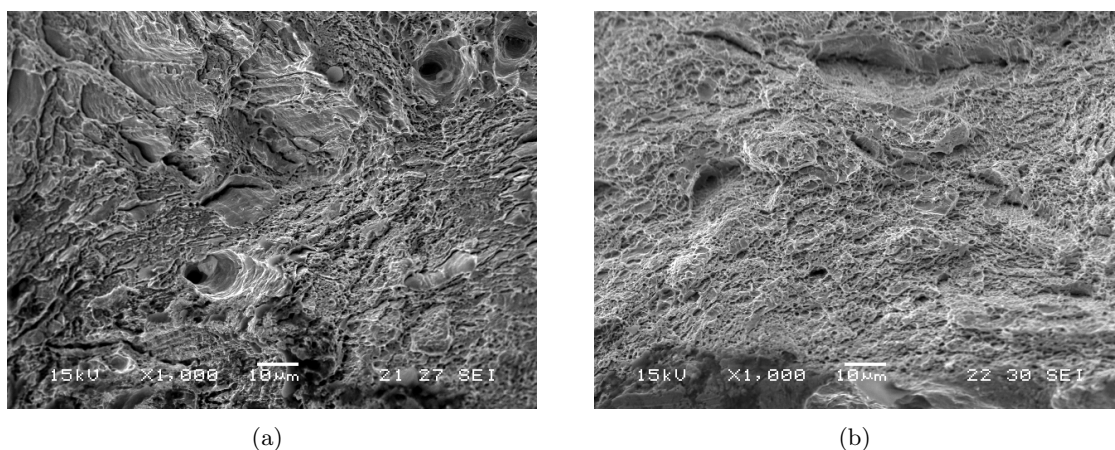


Figura 9.4: Micrografia SEM del bordo della sezione di rottura (a) e del cuore del TQ relativo al gruppo I, rottura duttile.

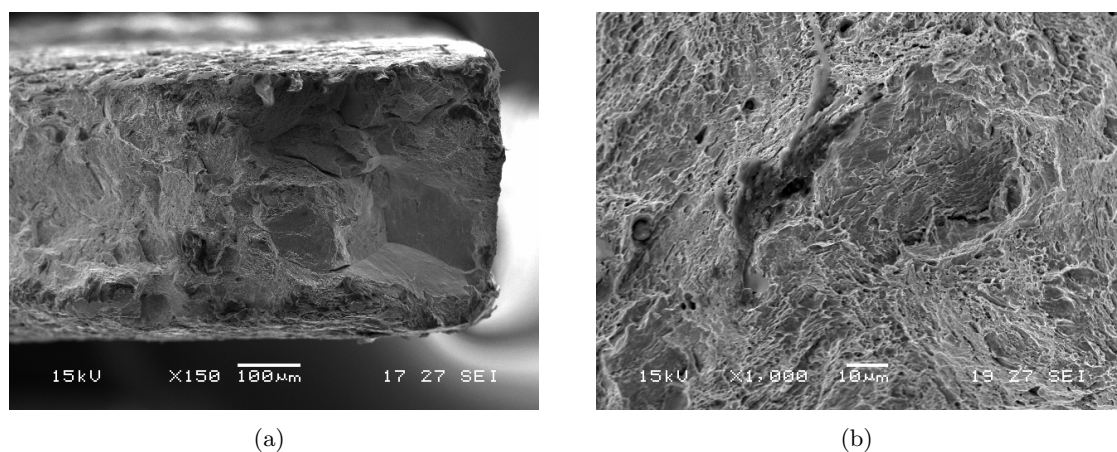


Figura 9.5: Micrografia SEM del bordo (a) e a cuore (b) della sezione di rottura del microprovino del gruppo I idrogenato con protezione catodica con Mg a $T = 25^\circ C$. La frattura è completamente fragile intergranulare, mentre a cuore è duttile.

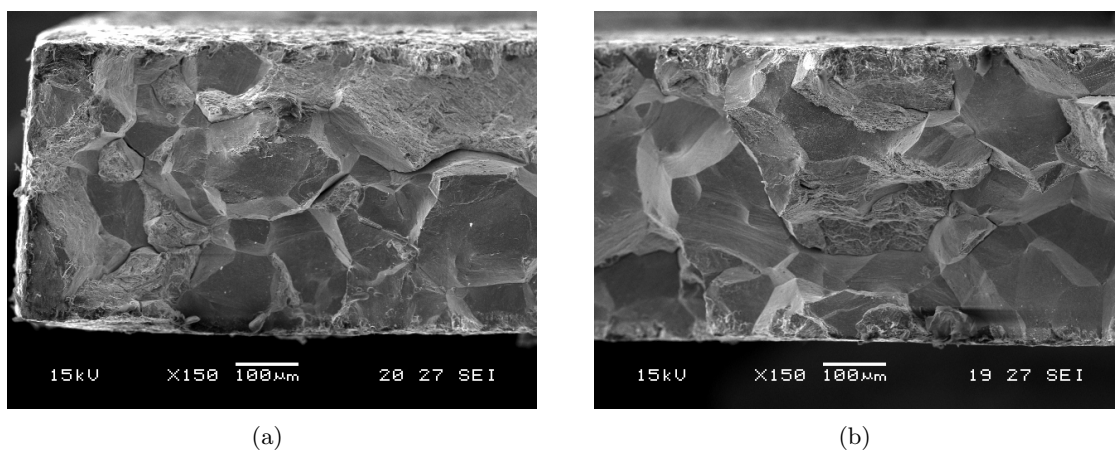


Figura 9.6: Micrografia SEM del cuore della sezione di rottura del microprovino idrogenato con soluzione NACE A + $Na_2S_2O_3$ 10^{-3} M, rottura fragile.

Gruppo O

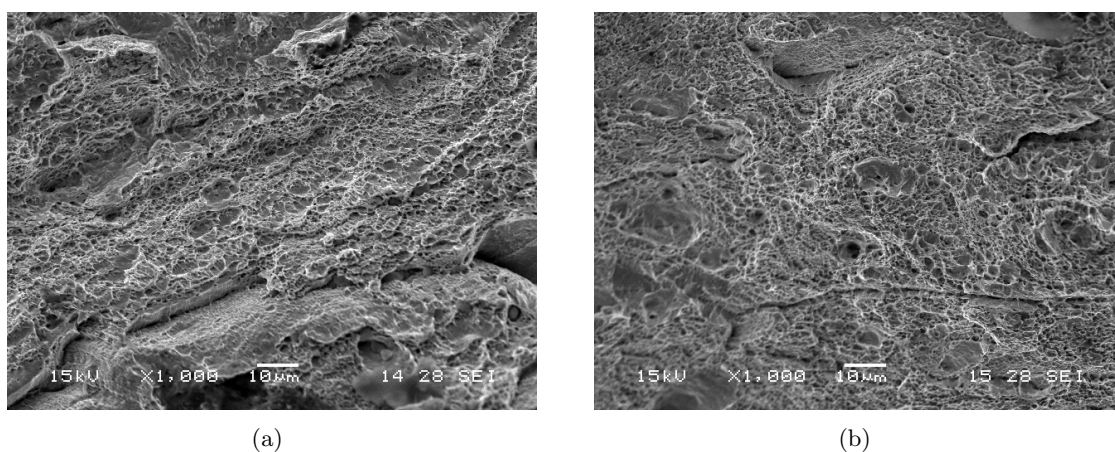


Figura 9.7: Micrografia SEM del bordo della sezione di rottura del TQ, (a) bordo, (b) cuore, rottura duttile.

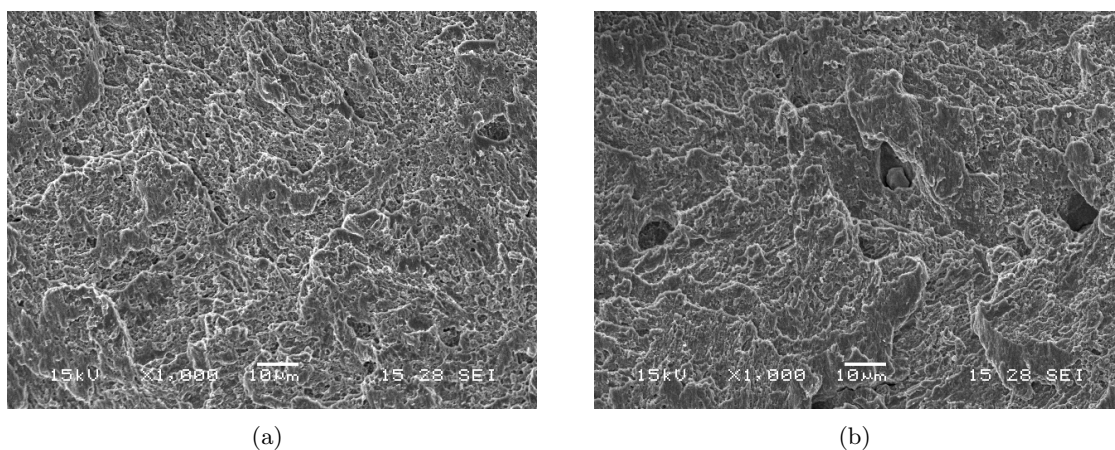


Figura 9.8: Micrografia SEM del bordo (a) e del cuore (b) della sezione di rottura del microprovino idrogenato con protezione catodica con Mg a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

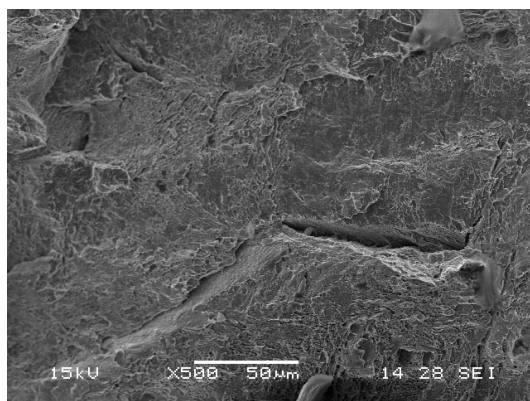


Figura 9.9: Micrografia SEM del cuore della sezione di rottura del microprovino idrogenato con soluzione NACE A + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\ 10^{-3}\text{ M}$, rottura fragile.

9.2.1 Gruppo X

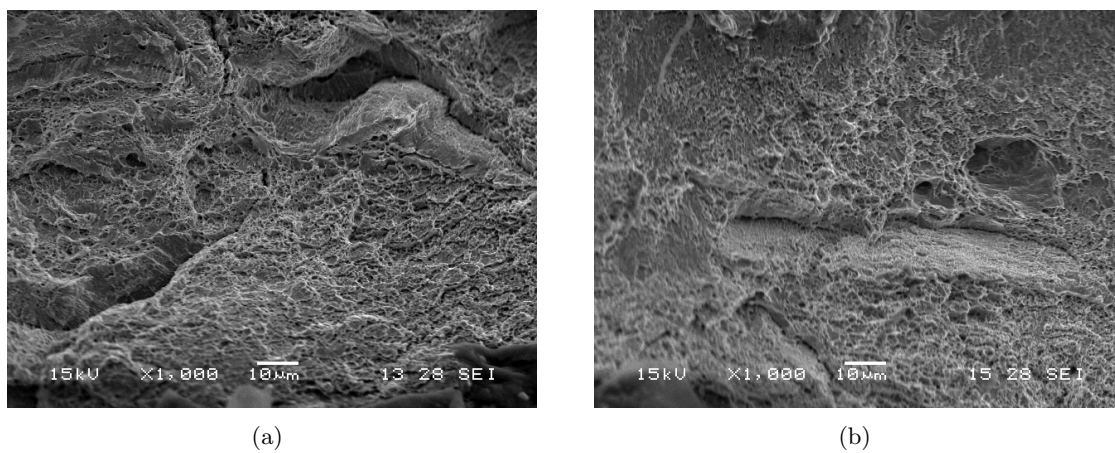


Figura 9.10: Micrografia SEM del bordo della sezione di rottura del TQ, rottura duttile.

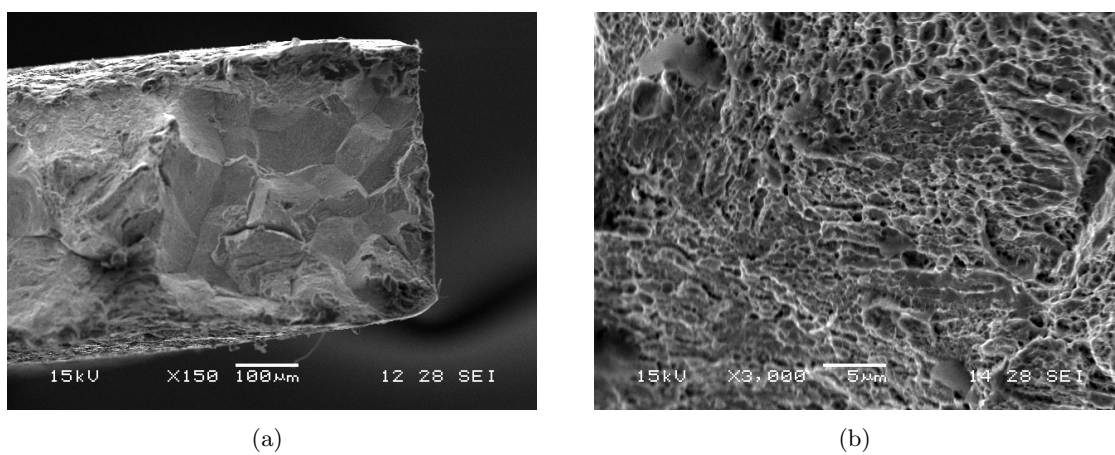


Figura 9.11: Micrografia SEM del bordo (a) e del cuore (b) della sezione di rottura del microprovino idrogenato con protezione catodica con Mg a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

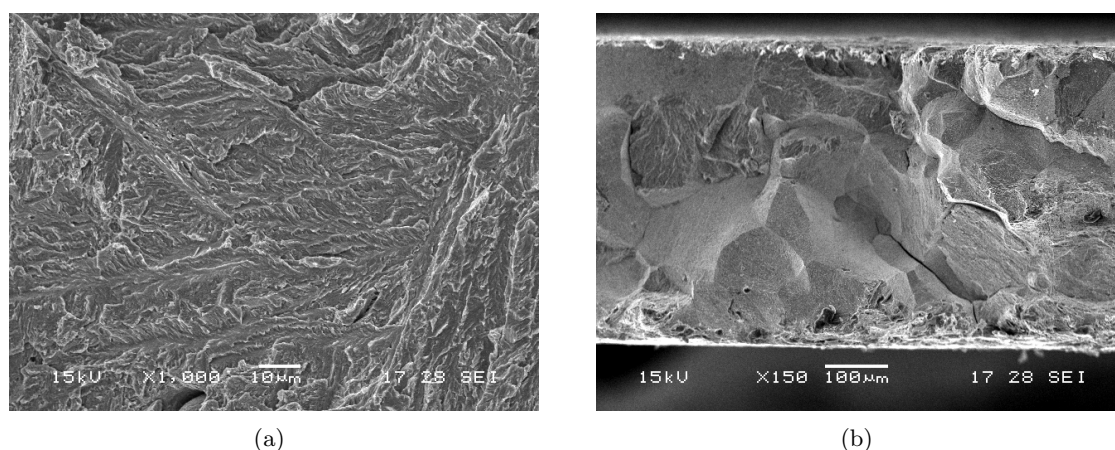


Figura 9.12: Micrografia SEM del bordo (a) e a cuore (b) della sezione di rottura del microprovino idrogenato con soluzione NACE A + $Na_2S_2O_3$ 10^{-3} M, rottura fragile.

9.3 Provini cilindrici secondo normativa ASTM G 129 e NACE TM0198

Le tecniche di *slow strain rate test* sono spesso utilizzate in combinazione con carichi affaticanti, per analizzare il comportamento dei materiali all'*environmentally assisted cracking (EAC)* a varie pressioni e temperature.

In molti casi, l'incipiente azione dell'EAC viene accelerata attraverso l'applicazione di un carico dinamico nella sezione di misura, o in quella di strizione oppure all'apice di una cricca. Questo procedimento non rappresenta il comportamento del componente in servizio, ma fornisce le basi per comprendere l'effetto dell'ambiente sul materiale e comparare le variabili metallurgiche e ambientali sulla sensitività all'EAC.

La velocità di deformazione $\dot{\epsilon}$, sia per provini di trazione che per i CT (*compact tension*), viene applicata attraverso la un lento tasso di spostamento costante della traversa. Le velocità di deformazione, definite dalla norma ASTM G 129-00, stanno nell'intervallo $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \div 10^{-7} s^{-1}$, e fino a $10^{-8} s^{-1}$ per i provini *a clessidra*. La scelta di questo intervallo è stata fatta per fare in modo che l'applicazione del carico avvenga in modo sufficientemente lento per consentire all'EAC di dominare sugli effetti dei difetti locali del materiale (vedi Figura 9.13), in un tempo comunque ragionevole per una prova da laboratorio.

9.3.1 Macchina di prova

Per poter effettuare una prova SSRT la macchina deve essere in grado di produrre uno spostamento relativo delle superfici di afferraggio che ricade nell'intervallo individuato nel paragrafo precedente. Questo significa, considerando una lunghezza di misura dell'estensometro pari a un pollice ($L_0 = 25.4 mm$), far procedere la traversa mobile della macchina a una velocità pari a $2.54 \cdot 10^{-3} \div 2.54 \cdot 10^{-6} mm/s$.

Un esempio della macchina di prova per SSRT è mostrata in Figura 9.14(a), dove sono inclusi il telaio, la strumentazione e la cella di carico¹. In Figura 9.14(b) invece è mostrato il dettaglio

¹Alcune macchine di prova SSRT possono anche essere in grado di testare più di un campione alla volta in un particolare ambiente.

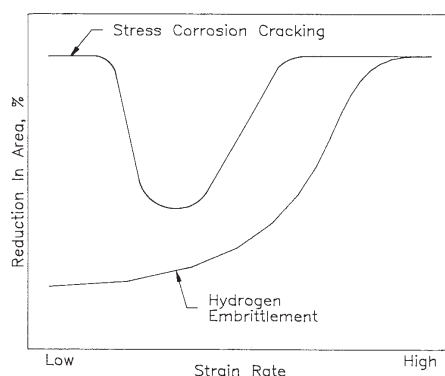


Figura 9.13: Effetto dello strain rate sull'EAC.

dell'autoclave secondo la norma ASTM G 142-98, elemento non necessaria nel caso in cui i campione vengano idrogenati esternamente e successivamente tirati.

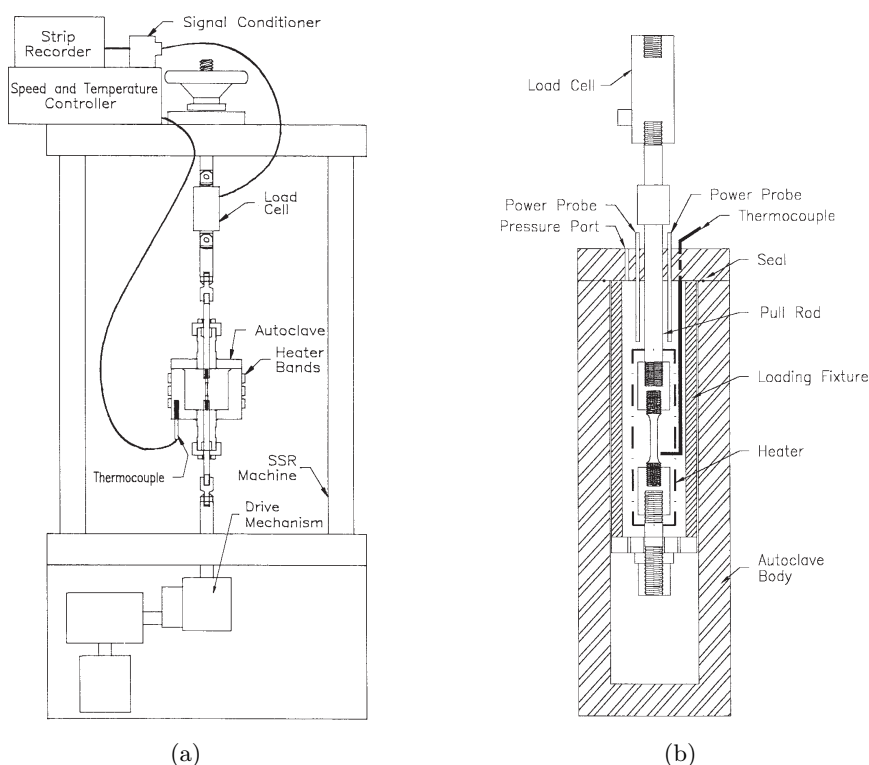


Figura 9.14: (a) Esempio di apparecchiatura per SSRT e (b) dettaglio dell'autoclave.

Il provino viene montato sulla macchina attraverso un sistema di afferraggio al telaio, in generale all'interno dell'autoclave. Nel caso in cui sia necessaria la presenza di quest'ultima, per effettuare prove con provino immerso ed eventuale presenza di pressione e temperatura, non è ovviamente possibile immergere l'estensometro nella soluzione di prova. Allora sono posizionati sull'autoclave due sensori LVDT (Linear Variable Displacement Transducer) per consentire di rilevare lo spostamento relativo dei due estremi del provino.

9.3.2 Provino per SSRT

Il dimensionamento dei provini per effettuare prove SSRT e valutare l'effetto dell'EAC (come l'SCC o l'HE) è dettato dalla norma ASTM EM 8-00. Tuttavia, può capitare che le dimensioni del materiale di partenza, la configurazione e la forma o i limiti imposti delle varie celle di prova possano portare a dover modificare le dimensioni e la geometria standard del provino.

Comunque, ai fini della standardizzazione della valutazione dei materiali secondo questo metodo, due sono i campioni di prova standard è utilizzati: provino cilindrico a clessidra, e provino cilindrico con intaglio. Le dimensioni di questi sono mostrate rispettivamente in Figura 9.15(a) e 9.15(b).

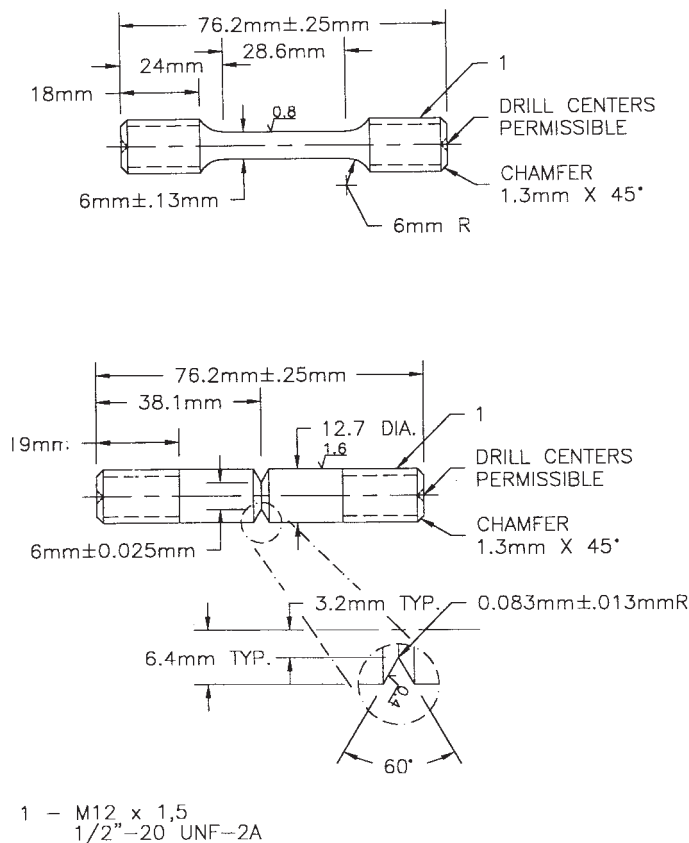


Figura 9.15: Provini standard per prove SSRT: (a) cilindrico e (b) con intaglio.

I provini dovrebbero avere una finitura superficiale inferiore ai $25 \mu\text{m}$, ottenuta non asportando più di 0.05 mm con le ultime due passate di tornitura. La superficie di misura deve essere infine rettificata per evitare difetti che comprometterebbero l'esito della prova.

9.3.3 Esito delle prove

Al fine di ottenere risultati in base alla suscettibilità all'infragilimento da idrogeno dell'acciaio VIRGO 38, sottoposto a differenti trattamenti termici, sono state effettuate le seguenti prove di SSRT (Slow Strain Rate Tests) secondo lo standard ASTM G129. E' stata adottata una velocità di deformazione per i provini non idrogenati pari a 10^{-4} s^{-1} e 10^{-6} s^{-1} , mentre per i provini idrogenati la $\dot{\epsilon}$ è stata presa pari ad 10^{-5} s^{-1} . Nella Tabella 9.4 è possibile osservare la modalità

di idrogenazione dei provini e i risultati delle prove meccaniche ottenuti. L'indice di fragilità da idrogeno è stato calcolato sia sull'allungamento $F_A\%$ che sulla riduzione d'area $F_{RA}\%$.

Sample ID	Metodo di idrogenazione	R_m (MPa)	$R_{p0.2}$ (MPa)	A %	RA	$F_A\%$	$F_{RA}\%$
I	TQ $10^{-4} s^{-1}$	835	771	24.1	73.1		
	TQ $10^{-6} s^{-1}$	826		19.7			
	Mg, 60 °C, 5 gg	825		13.8	29.8	43	59
O	TQ $10^{-4} s^{-1}$	801	615	28.3	74.8		
	TQ $10^{-6} s^{-1}$	804		19.3			
	Mg, 60 °C, 5 gg	810		12.3	24.8	57	67
X	TQ $10^{-4} s^{-1}$	817	712	24.6	67.1		
	TQ $10^{-6} s^{-1}$	820		22.9			
	Mg, 25 °C, 3 gg	799		21.5	48.8	12	27
	Mg, 60 °C, 5 gg	837		10.1	22.8	59	66
1400	TQ $10^{-4} s^{-1}$	796	684	23.3	73.6		
	TQ $10^{-6} s^{-1}$	814		23			
1500	TQ $10^{-4} s^{-1}$	844	737	23	73.2		
	TQ $10^{-6} s^{-1}$	839		23.3			
1600	TQ $10^{-4} s^{-1}$	887	786	21.5	70.6		
	TQ $10^{-6} s^{-1}$	893		19.3			
	Mg, 60 °C, 5 gg	896	770	16.2		25	

Tabella 9.4: Risultati delle prove SSRT per i provini cilindrici, caricati con protezione catodica con Mg.

Sono state effettuate anche prove di SSRT utilizzando la soluzione NACE così definita:

- $pH = 3.5$, acidificazione con HCl , buffer CH_3COONa ;
- $p_{tot} = 1 \text{ bar}$, temperatura ambiente;
- $p_{H_2S} = 10\% p_{tot}$;
- $[Cl^-] = 100 \text{ ppm}$.

Per questa prova la velocità di deformazione adottata è stata pari a $10^{-6} s^{-1}$ e i risultati sono riassunti in Tabella 9.5.

Sample ID	R_m	A %	RA	$F_A\%$	$F_{RA}\%$
I	795	2.5	17.2	90	76
O	752	5	0.17	82	100
X	809	7	13.1	71	80
1400	748	5	20.4	79	72
1500	812	6.3		72	
1600	886	9		58	

Tabella 9.5: Esito delle prove di SSRT per i provini immersi nella soluzione NACE.

In Figura 9.16 vengono messi a confronto gli indici di fragilità dei vari materiali sottoposti a SSRT, sia preidrogenati che immersi e trazionati nella soluzione NACE A [12].

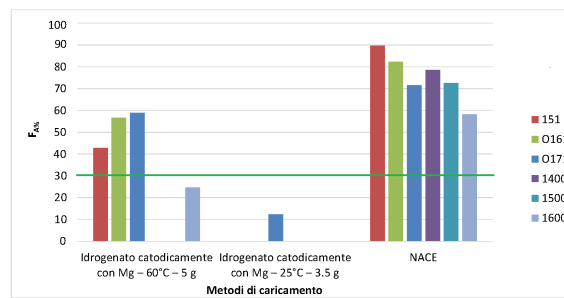


Figura 9.16: Indice di fragilità relativo all'allungamento a rottura in funzione dell'allungamento a rottura per i diversi provini idrogenati e sottoposti a SSRT nella soluzione NACE A, in verde è evidenziato il valore soglia.

9.3.4 Frattografia

Si riporta lo studio delle superfici di frattura mediante analisi SEM (Scanning Electron Microscope). Seguono a titolo di esempio alcune immagini catturate.

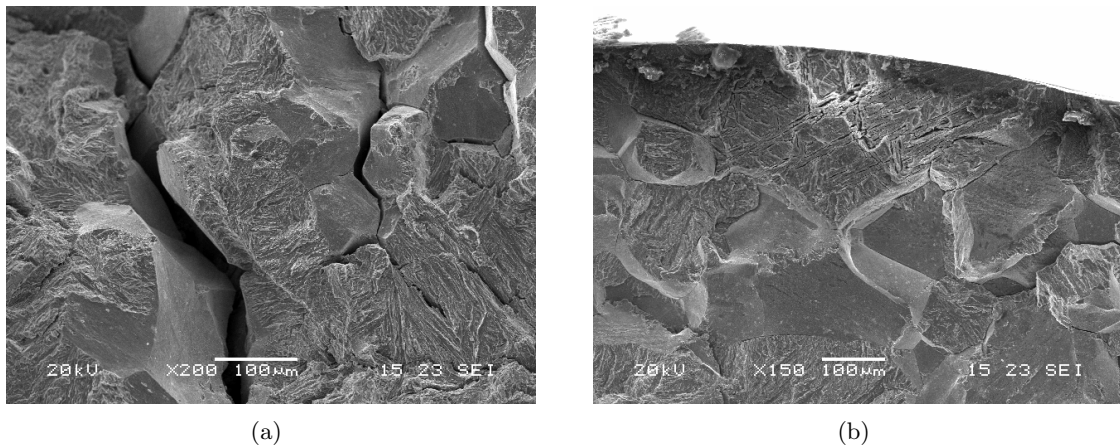


Figura 9.17: Zona di frattura (a) nel cuore e (b) sul bordo del provino I sottoposto a SSRT in NACE A.

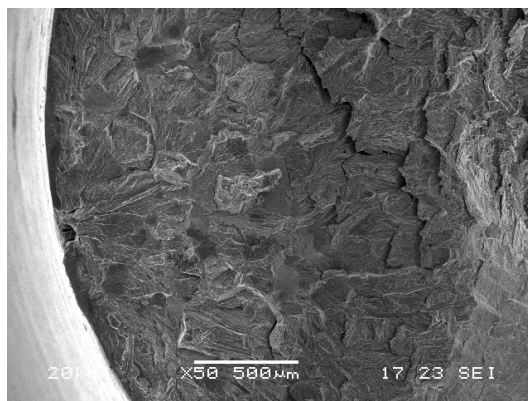
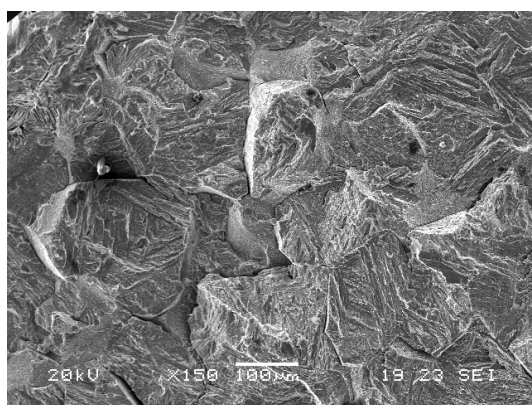
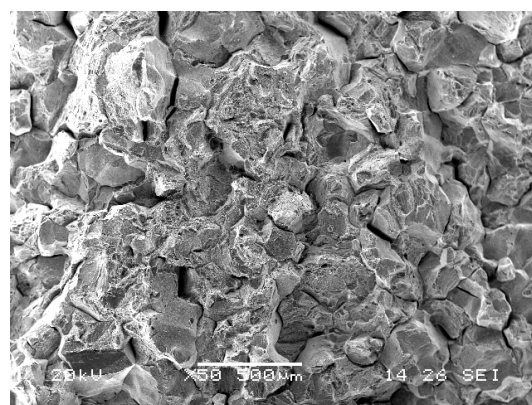


Figura 9.18: Superficie di frattura del provino O sottoposto a SSRT in NACE A.



(a)



(b)

Figura 9.19: Zona di frattura (a) sul bordo di un provino X sottoposto a SSRT in NACE e (b) a cuore del provino X sottoposto a SSRT con idrogenazione con Mg a 60 °C.

Capitolo 10

Prove di *Thermal Desorption Spectrometry*

La spettrometria di desorbimento termico, nota anche come TDS (*Thermal Desorption Spectrometry*) è un metodo di analisi dei gas presenti in una camera in cui è stato creato il vuoto. Tale metodo consiste nel riscaldare un campione e analizzare il comportamento delle molecole che vengono desorbite durante il riscaldamento. La tecnica TDS è utilizzata per determinare i parametri cinetici e termodinamici dei processi di desorbimento o di reazioni di decomposizione, come l'energia di attivazione delle trappole.

La temperatura di desorbimento di un gas dipende dall'energia di assorbimento delle trappole presenti nella struttura del materiale del campione. Le trappole che hanno una forte energia di assorbimento desorbono a temperatura elevata, al contrario quelle con una piccola energia di assorbimento desorbono a bassa temperatura. Per tali studi viene generalmente usato uno spettrometro di massa come detector delle molecole desorbite nella camera. Nel nostro caso è stato utilizzato il determinatore d'idrogeno LECO DH603.

Dalle prove eseguite con il determinatore LECO si ottengono curve di desorbimento termico, la cui forma dipende dal rateo di riscaldamento e dalle trappole presenti nel campione. Dalle curve di desorbimento è possibile calcolare l'energia di attivazione delle trappole nel materiale.

10.1 Energia di attivazione

Un modello generico per l'analisi termica differenziale è stato proposto da Kissinger e applicato al suo primo ordine da Choo e Lee [13] per la determinazione dell'energia di attivazione delle trappole nel desorbimento dell'idrogeno. L'espressione della velocità di desorbimento è data da:

$$\dot{z} = A(1 - z)e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{con } z = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (10.1)$$

dove:

$C_0, C(t)$: concentrazione di idrogeno iniziale ed istantanea nel campione (ppm)_w;

z : frazione di idrogeno desorbita;

A : costante di proporzionalità;

$R = 8.31 \frac{J}{mol \cdot K}$: costante dei gas;

E_a : energia di attivazione ($\frac{J}{mol}$);

T : temperatura assoluta (K).

Per una velocità di riscaldamento $\dot{T} = \phi$ costante si ha, per il massimo della velocità di desorbimento:

$$\ddot{z} = -A\dot{z}e^{-\frac{E_a}{RT_p}} + A(1-z)e^{-\frac{E_a}{RT_p}} \frac{E_a}{RT_p^2} \phi = 0$$

sostituendovi la (10.1) e semplificando:

$$\frac{E_a \phi}{RT_p^2} = A e^{-\frac{E_a}{RT_p}} \quad (10.2)$$

con T_p la temperatura relativa al massimo della \dot{z} . Per ottenere l'energia di attivazione delle trappole basterà portare la (10.2) in forma logaritmica

$$\log \left(\frac{E}{RA} \frac{\phi}{T_p^2} \right) = -\frac{E_a}{RT_p}$$

e determinare la E_a come la pendenza della retta $(\log(\phi/T_p^2), 1/T_p)^1$, cioè:

$$\frac{\partial (\log(\phi/T_p^2))}{\partial (1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (10.3)$$

10.2 Esito delle prove di desorbimento

Le tre tipologie di materiali (ovvero campioni dai gruppi I, O e X), dopo caricamento di idrogeno effettuato in soluzione di $NaCl$ al 3,5% con elettrodo di Mg come anodo, sono stati analizzati nello strumento LECO per la determinazione delle rispettive curve di desorbimento. Per ciascun campione si sono utilizzate varie velocità di riscaldamento:

1. $50^\circ \div 500^\circ C$ con $\phi = 5^\circ C/min$;
2. $50^\circ \div 550^\circ C$ con $\phi = 10^\circ C/min$;
3. $50^\circ \div 650^\circ C$ con $\phi = 20^\circ C/min$;
4. $50^\circ \div 700^\circ C$ con $\phi = 35^\circ C/min$;
5. $50^\circ \div 800^\circ C$ con $\phi = 50^\circ C/min$.

Assumendo indipendenti i fenomeni di desorbimento legati all'idrogeno diffusibile e alle singole tipologie di trappole, è stata effettuata la deconvoluzione dei dati con quattro Gaussiane tramite il software *Origin*. I valori delle energie di attivazione, calcolate come descritto sopra, sono riportati in Tabella 10.1.

Gruppo	ϕ ($^\circ C/min$)	T_{P1} ($^\circ C$)	T_{P2} ($^\circ C$)	T_{P3} ($^\circ C$)	T_{P4} ($^\circ C$)
I	5	71	128	272	386
	10	95	173	295	393
	20	112	171	316	441
	35	111	187	325	396
	50	-	181	370	449
	E_a (kJ/mol)	39.3	44.1	61.3	74.2

Tabella 10.1: continua nella prossima pagina

¹Considerando che $\log(E_a/RA) = cost$.

Tabella 10.1: continua dalla pagina precedente

Gruppo	ϕ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T_{P1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{P2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{P3} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{P4} ($^{\circ}\text{C}$)
O	5	95	173	286	390
	10	107	196	315	419
	20	108	208	320	490
	35	122	225	325	452
	50	137	241	340	462
	E_a (kJ/mol)	62.7	59.4	116.7	120.2
X	5	76	147	295	404
	10	99	177	310	391
	20	104	187	319	484
	50	130	220	390	527
	E_a (kJ/mol)	44.6	47.8	59.2	74.2

Tabella 10.1: Energie di attivazione ottenute per i tre materiali.

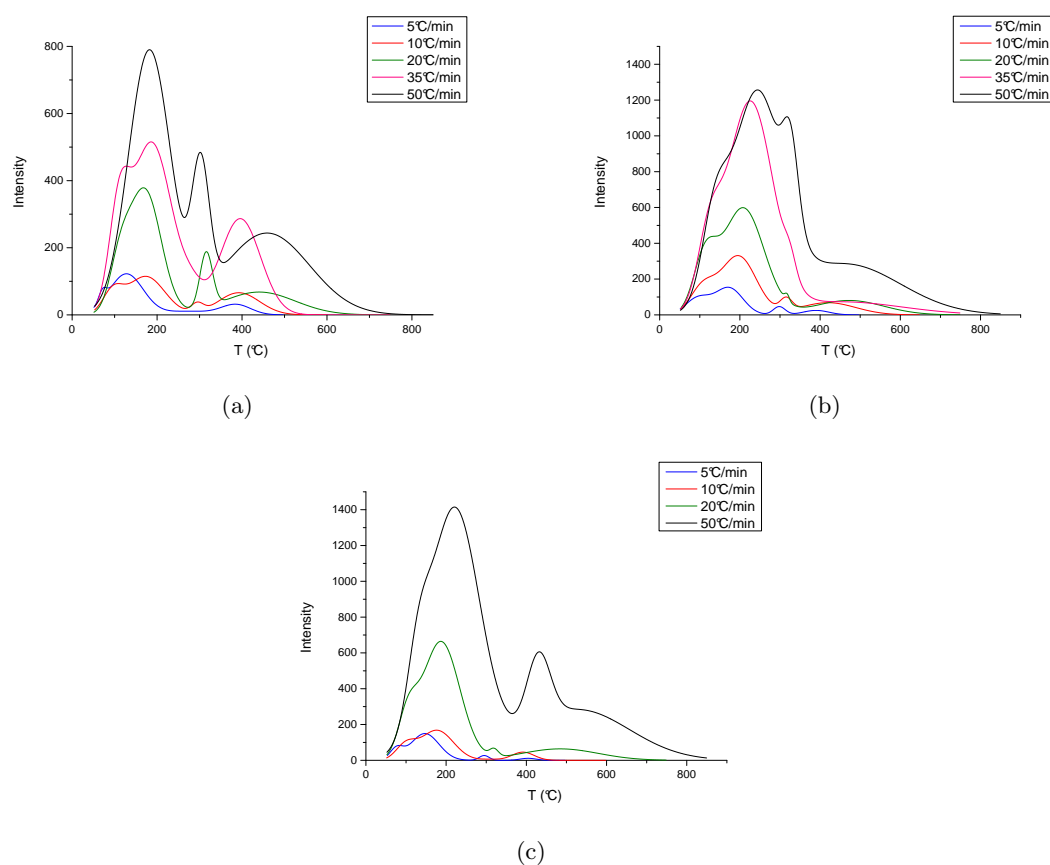


Figura 10.1: Confronto desorbimenti effettuati per varie velocità di riscaldamento su campioni a) gruppo I, b) gruppo O, c) gruppo X.

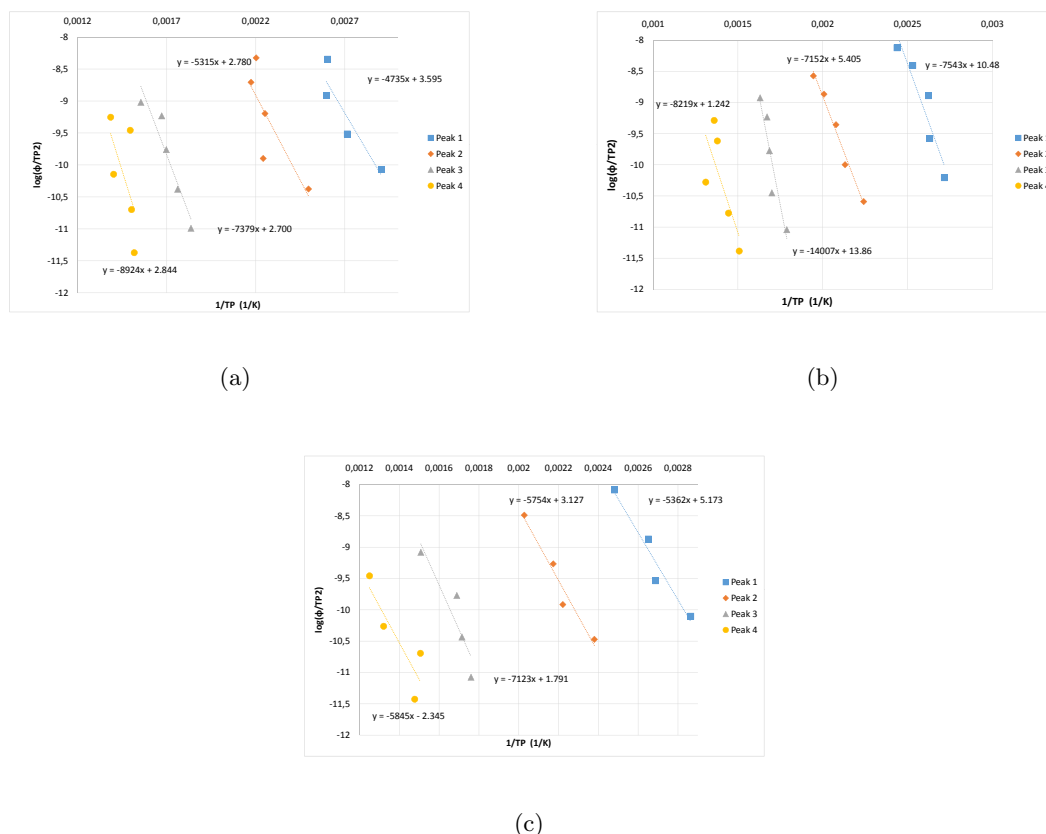


Figura 10.2: Grafici energie di attivazione per campioni a) gruppo I, b) gruppo O, c) gruppo X.

I picchi (come descritto in [14] e [15]) dovrebbero corrispondere rispettivamente a: siti interstiziali, dislocazioni e, a più alta energia di attivazione, austenite residua e carburi.

Dai valori delle energie di attivazione ricavati si può dedurre che il primo e il secondo picco hanno un basso valore e sono quindi associati a dislocazioni e idrogeno diffusibile, a più alta energia invece l'austenite residua e carburi.

L'austenite residua in letteratura è associata a una energia di attivazione di circa 55 kJ/mol , per i materiali I e X i risultati ottenuti concordano con questo dato. Viceversa per l'acciaio O, nonostante le curve non presentino alcuna anomalia rispetto agli altri materiali, e le prove siano state ripetute per verificarne la correttezza, non c'è alcuna corrispondenza con i valori attesi.

Capitolo 11

Coefficiente di incrudimento istantaneo

Sono stati infine utilizzati metodi reologici con coefficiente di incrudimento istantaneo per descrivere il tratto plastico delle curve di trazione; nel tentativo di osservare la trasformazione di austenite in martensite vergine, con una ridotta capacità deformativa.

Elaborando i dati ottenuti dalla prova di trazione, è stata ricavata la curva di trazione vera e, riportata nel diagramma bilogarithmico ($\log(\varepsilon_{pt}) \log(\sigma_t)$) 11.1(a), è stata approssimata con un polinomio di quarto grado:

$$\log(\sigma_t) = \sum_{i=0}^4 A_i \log^i(\varepsilon_{pt}) \quad (11.1)$$

le cui costanti sono state ottenute tramite il software *Excel*. Da qui si è ricavato il coefficiente di incrudimento istantaneo:

$$n = \frac{d(\log(\sigma_t))}{d(\log(\varepsilon_{pt}))} \quad (11.2)$$

In Figura 11.1(b) si riporta il confronto tra il coefficiente di incrudimento istantaneo calcolato dalla derivando la curva di fitting (in arancione) e tramite approssimazione della derivata con metodo alle differenze finite dei dati sperimentali (in azzurro), si nota che l'andamento atteso è simile alla curva ottenuta. Il coefficiente di incrudimento istantaneo è riportato in Figura 11.2 per i campioni tal quale e idrogenato con protezione catodica con Mg.

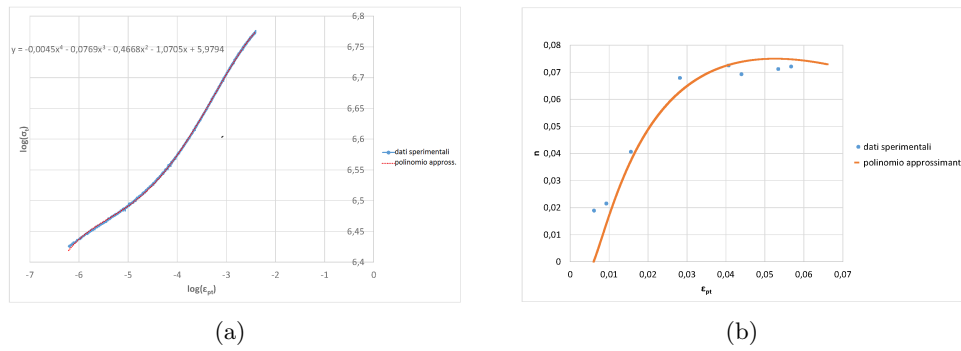


Figura 11.1: Tratto plastico della curva di trazione vera (fino a strizione) riportato nel diagramma bilogarithmico e approssimato con un polinomio di quarto grado (a), confronto del coefficiente di incrudimento istantaneo calcolato dai dati sperimentali e con polinomio di fitting dei dati (b).

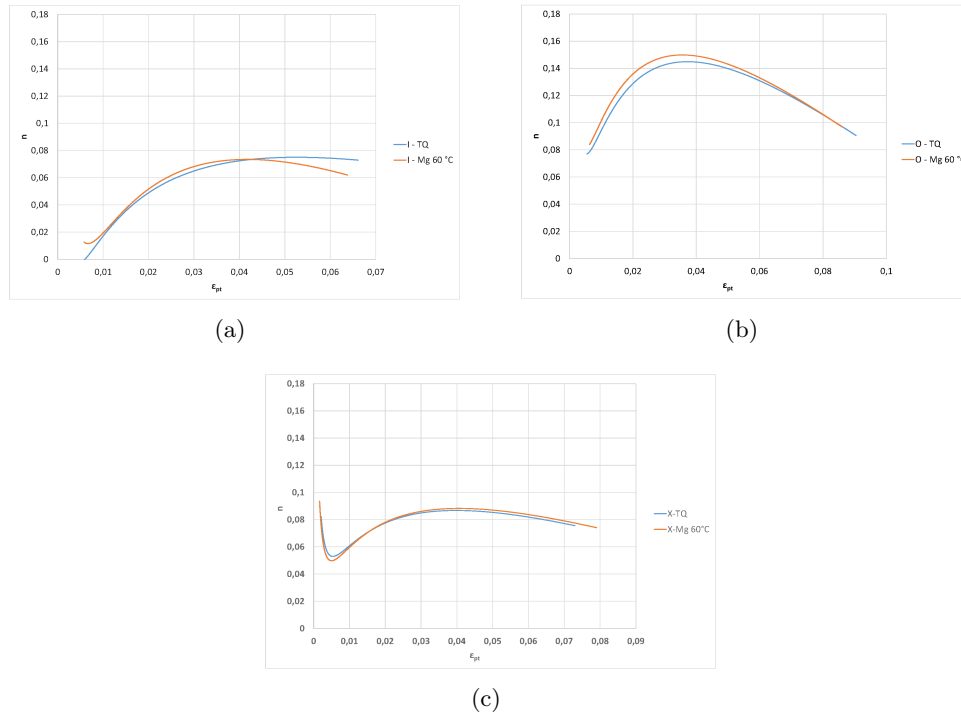


Figura 11.2: Confronto curve del coefficiente di incrudimento istantaneo tra tal quale e idrogenato con protezione catodica con *Mg* dei tre materiali: (a) I, (b) O, (c) X.

Dalle curve si potrebbe ipotizzare che per i materiali O e X, con un maggior quantitativo di austenite residua, il coefficiente di incrudimenti istantaneo non venga influenzato dalla presenza di idrogeno, e che quindi prevalga l'effetto di infragilimento dovuto alla trasformazione dell'austenite in martensite vergine indotto dalla deformazione. Si tratta comunque di aspetti che dovranno essere approfonditi in futuro.

Capitolo 12

Conclusioni

I tre acciai della classe $16Cr5NiMo$, nelle varianti di trattamento termico esaminate, risultano suscettibili al fenomeno del *Sulfide Stress Cracking*. I campioni mostrano segni di infragilimento sia nel caso di preidrogenazione (definito *Internal Hydrogen Embrittlement*), sia nei test con provino immerso nella soluzione NACE durante la prova SSRT (*External Hydrogen Embrittlement*). Dall'analisi mediante SEM si osserva che tutti i campioni rotti mostrano superfici tendenzialmente fragili, con zone di frattura drasticamente intergranulari. Ciò vale anche per i campioni tirati con l'utilizzo della soluzione NACE, almeno nelle zone di bordo.

Nonostante lo stato tensionale meno gravoso, rispetto ai provini cilindrici, le prove effettuate sui microprovini piani hanno consentito di determinare, in tempi ragionevoli, una soglia di fragilità per i materiali. Il gruppo I supera la soglia di fragilità in corrispondenza dell'idrogenazione con Mg a $25\text{ }^{\circ}C$ per un contenuto di idrogeno di circa 5 ppm (Figura 9.2), per i campioni O risulta critico invece il caricamento con potenziale imposto -1000 mV , e per gli X quello in $NaOH$ con veleno di ricombinazione, rispettivamente per concentrazioni di idrogeno di 10 ppm e 14 ppm .

L'effetto dell'infragilimento è da ricondursi a un insieme di fattori:

- la notevole dimensione del grano, valore medio $400\text{ }\mu m$;
- la presenza di carburi e altre fasi precipitati a bordo grano, che sono state osservate al SEM ma sarebbe necessaria un'analisi TEM per poterle identificare; in letteratura ([16]) comunque l'infragilimento degli inox è associato alla formazione di carburi di cromo $M_{23}C_6$ (che causano la sensibilizzazione dell'inox), e altre fasi dette *di Lavés*, che tipicamente precipitano sulle dislocazioni e sui bordi di grano (la cui formazione è più probabile in presenza del Mo , la lega in esame ne contiene circa lo 0.15%);
- la trasformazione dell'austenite in martensite (in cui l'idrogeno è meno solubile), che quindi si trova in condizioni sovrassature con conseguente infragilimento.

In letteratura ([17]) l'affinamento del grano è indicato come metodo per ridurre la sensibilizzazione degli acciai a SSC. Sono stati fatti alcuni tentativi con questo intento, riducendo la dimensione media del grano fino a $100\text{ }\mu m$ senza però ottenere effetti significativi.

Il coefficiente di diffusione di questi acciai è influenzato dalla presenza di austenite residua, la diffusione infatti è molto più lenta nella fase austenitica ($\sim 10^{-14}\text{ m}^2/s$) rispetto alla martensite ($\sim 10^{-10}\text{ m}^2/s$). I valori ottenuti nelle prove di permeazione consentono quindi di dedurre, almeno a livello qualitativo, che il gruppo O (con temperatura di primo rinvenimento intermedia $630\text{ }^{\circ}C$) è quello con un maggiore quantitativo di austenite stabile a temperatura ambiente. Ripetute misure per quantificare l'austenite residua con i raggi-X hanno infatti restituito risultati non coerenti.

Gli studi avviati sui modelli reologici con coefficiente di incrudimento istantaneo sono solo all'inizio, ma sembrano confermare queste ipotesi.

Parte III

Appendici

Appendice A

Editor di matlab

A.1 Metodo dei trapezi

```
function I=trapezi(fun,R1,R2,m)

% I = trapezi(fun,a,b,m)
%
% Applica il metodo dei trapezi
% per calcolare una approssimazione dell'integrale
% tra a e b di fun suddividendo [a,b] in
% m sottointervalli di uguale ampiezza.
% Si assume (b>=a).

h=(R2-R1)/m; % ampiezza dei sottointervalli

x=R1+h*[1:m];
f=subs(fun,R,x); % C_numerica
%f=feval(fun,x);

I=(h/2)*(f(1)+2*sum(f(2:end-1))+f(end));

return
```


A.2 Integrale della funzione errore ierfc

```
function y = ierfc (x)
%ERF Error function.
%   Y = IERFC(X) is the integral error function for each element of X.
%   X must be real. The integral error function is defined as:
%
%       ierfc(x) = exp(-x*x)/sqrt(pi) - x*erfc(x)
%
%   Class support for input X:
%       float: double, single
%
%   See also ERF, ERFC.

%   Ref: Abramowitz & Stegun, Handbook of Mathematical Functions, sec. 7.1.

%   $Ekkhard Holzbecher   $Date: 2006/02/04 $

y = -x*erfc(x) + exp(-x*x)/sqrt(pi);
```

A.3 Distribuzione di concentrazione in una piastra infinita

```

clc;clear all;
syms X % variabile spaziale adimensionale

%% Distribuzione di concentrazione C in una lamina

%% dati in ingresso
D=4.46e-10; % (m^2/s) coefficiente di diffusione equivalente
l=3.1e-3/2; % (m) semilarghezza della lamina
t=3600*2; % (s) tempo di idrogenazione
T=D*t/l^2; % tempo adimensionale
C_leco=0.2; % (ppm) misura LECO
%C_0=23.6; % (ppm) concentrazione superficiale
%% integrazione
C=1; %[ppm] valore di inizializzazione
for n=0:100;
    C=C-4/pi*((-1)^n*exp(-(2*n+1)^2*pi^2*T/4)*cos((2*n+1)*pi*X/2)/(2*n+1));
    % (ppm) concentrazione (relazione generale)
end

X1=0; % valore iniziale
X2=1; % valore finale
m=100; % passi
h=(X2-X1)/m; % ampiezza dei sottointervalli
x=X1+h*[1:m]; % valori numerici variabile adimensionale
f=subs(C,X,x); % (ppm) valori numerici della concentrazione
H_tot=(h/2)*(f(1)+2*sum(f(2:end-1))+f(end)); % idrogeno per unità di C0
C_0=C_leco/H_tot % (ppm) concentrazione superficiale
%C_leco=H_tot*C_0 % (ppm) previsione misura LECO
plot(x,f,'LineWidth',2)
axis([0 1 0 1]);
grid;

```

A.4 Distribuzione di concentrazione in un cilindro infinito

```

clc;clear all;
syms R % raggio adimensionale

%% Distribuzione di concentrazione C

%% Dati in ingresso
D=1.88e-13; % (m^2/s) coef. di diffusione equivalente
a=(6.35e-3)/2; % (m) raggio
t=3600*40; % (s) tempo di idrogenazione
T=D*t/a^2; % tempo adimensionale
%C_leco=40; % (ppm) misura LECO
C_0=6.2; % (ppm) concentrazione superficiale
%% Integrazione
C=sqrt(1/R)*erfc((1-R)/(2*sqrt(T)))
      +((1-R)*sqrt(T/R))*a/4*ierfc((1-R)/(2*sqrt(T)));
% [ppm] concentrazione (relazione 2o ordine)

R1=0; % valore iniziale (nota: non si può andare a cuore)
R2=1; % valore finale

m=100; % passi

h=(R2-R1)/m; % ampiezza dei sottointervalli

x=R1+h*[1:m]; % valori numerici variabile adimensionale
f=subs(C,R,x); % (ppm) valori numerici della concentrazione
[f_min,i_min]=min(f);
f=f(i_min:end);
x=x(i_min:end);
H_tot=(h/2)*(f(1)+2*sum(f(2:end-1))+f(end))+(x(1)+h)*f_min; % idrogeno
                                                    % per unità di C0

%C_0=C_leco/H_tot % (ppm) concentrazione superficiale
C_leco=H_tot*C_0 % (ppm) previsione misura LECO
plot(x,f,[R1 (R1+h*i_min)], [f_min f_min], 'b', 'linewidth', 2)
axis([0 1 0 1]);
grid;

```

Appendice B

Strumentazione

B.1 Potenziostato

Lo strumento principalmente usato in laboratorio per le prove con celle elettrolitiche è il *potenziostato*, rappresentato in FiguraB.1. Tale strumento permette la misura del potenziale del materiale metallico preso in esame.

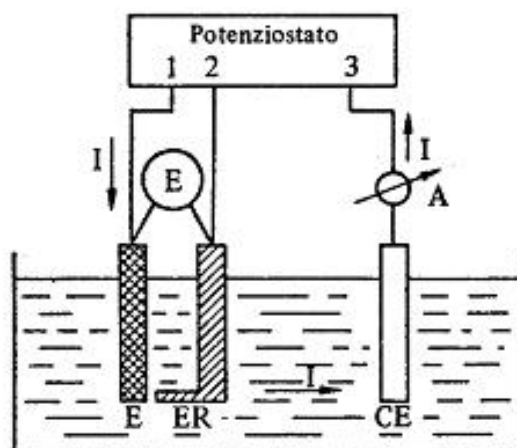


Figura B.1: Rappresentazione dell'uso del potenziostato in una cella elettrolitica.

La cella è essenzialmente costituita da:

- il metallo preso in esame, chiamato elettrodo di lavoro (W - *working eletrode*);
- l'elettrodo di riferimento (RE - *reference eletrode*), posizionato in prossimità dell'elettrodo di lavoro;
- un controelettrodo (CE - *counter eletrode*), con cui W scambia corrente.

Il potenziostato collegato ai tre elettrodi non è altro che un generatore di corrente a tre morsetti, capace di fornire un valore di intensità (e quindi di densità) di corrente tra W e CE tale da mantenere una tensione E , fra W e RE, ad un valore prefissato. Questo è ottenuto mediante un servo meccanismo come quello in FiguraB.2.

Possiamo riassume il potenziostato, dal punto di vista circuitale, come un insieme di (vedi FiguraB.3):

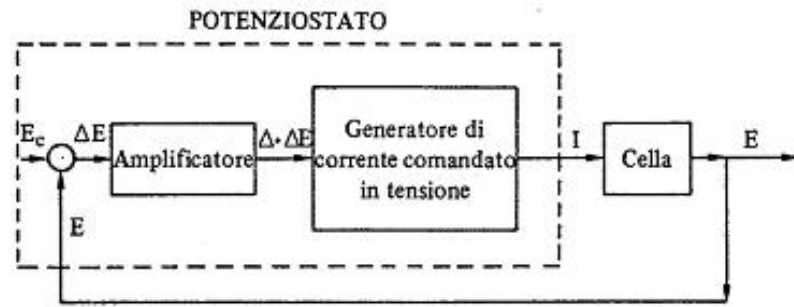


Figura B.2: Schema a blocchi del potenziostato.

- un potenziometro;
- un amplificatore differenziale;
- un amplificatore di tensione;
- un generatore di tensione comandato in corrente.

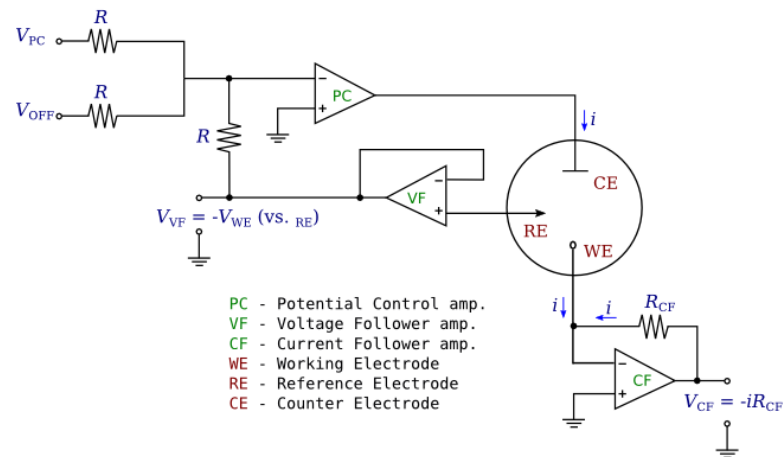


Figura B.3: Schema circuitale del potenziostato.

Il segnale fornito dal potenziostato è proporzionale alla ddp:

$$\Delta E = E - E_c$$

dove E_c è la tensione con la quale viene confrontato il potenziale dell'elettrodo di lavoro con il riferimento. Tale segnale viene quindi amplificato e trasmesso ad un generatore di corrente il quale, comandato in tensione, agisce sulla corrente I in modo tale da far variare E per ottenere $\Delta E = 0$. Un amperometro, in serie alla cella, permette poi di leggere il valore corrente per ogni dato potenziale dell'elettrodo.

Le modalità di lavoro di un potenziostato sono sostanzialmente due:

1. potenziostatica;
2. galvanostatica.

Nel primo caso la variabile imposta è la tensione, mentre nel secondo viene imposta la corrente. Nelle prove di permeazione possono essere usate entrambe le modalità.

B.2 Determinatore d'idrogeno

L'apparecchiatura utilizzata per determinare la quantità di idrogeno contenuta nei campioni in esame è lo strumento denominato *LECO DH603* (vedi Figura B.4). Questa apparecchiatura riscalda il materiale, a una temperatura e per un tempo stabilito dall'operatore, e ciò induce il desorbimento dell'idrogeno contenuto in esso.

L'aumento di temperatura fa aumentare l'energia posseduta dagli atomi di idrogeno che riescono,



Figura B.4: Immagine del determinatore d'idrogeno LECO DH 603.

così, a sottrarsi alle trappole reversibili. Il contenuto di idrogeno viene misurato da un rivelatore a conducibilità termica e i risultati finali sono visualizzati in *ppm*.

L'apparecchiatura è dotata di un controllo avanzato del forno, che consente la rampa da temperatura ambiente fino a 1100 °C. La sensibilità dello strumento risulta pari ad 0.1 ppm.

B.2.1 Modalità operativa

Il determinatore d'idrogeno LECO fornisce un valore immediato riguardo la quantità di idrogeno contenuto in un provino in lega ferrosa. Questo strumento è stato utilizzato per ricavare la quantità di idrogeno assorbita dai campioni in acciaio in esame, sia per ottenere le curve dei desorbimenti. Sono state utilizzate piastrine $40 \times 15 \times 0.5 \text{ mm}$ come testimoni della concentrazione di idrogeno nelle varie condizioni di caricamento analizzate. Prima dell'inserimento nello strumento le lamine sono state pulite con etanolo, asciugate con un getto di aria fredda e successivamente pesate.

B.3 Microscopio ottico metallografico

La *microscopia ottica* è il metodo di indagine fondamentale per l'analisi strutturale dei materiali. La possibilità di ingrandire una sezione del materiale opportunamente trattato consente di indagare sulla storia metallurgica del preparato dal momento della sua solidificazione in fonderia. La tipologia della struttura dà preziose e quasi sempre complete informazioni circa l'impiego del materiale, in quanto da essa si può determinare la resistenza meccanica, la resistenza alla corrosione e all'usura del materiale stesso. Per i nostri scopi, la tecnica è risultata particolarmente

efficace per lo studio delle anomalie da trattamento termico, per la valutazione delle inclusioni e l'interpretazione delle rotture.

Lo strumento utilizzato per questo tipo di indagini è il *microscopio ottico*. Tale dispositivo, descritto in Figura B.5, interpone opportune lenti (dette oculare ed obiettivo) di materiale trasparente tra l'oggetto da osservare e l'occhio umano. Una lente è costituita da un materiale più

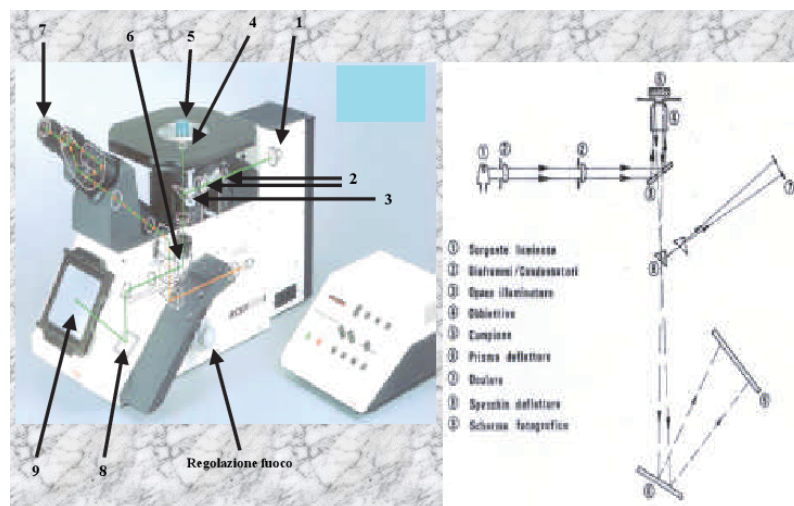


Figura B.5: Schema semplificato di un microscopio ottico metallografico (a destra) e una sua foto a sinistra. La luce di una sorgente ad elevata intensità (1) è centrata e collimata da diaframmi e condensatori (2) ed incide su uno specchio semi-riflettente (3) che la devia verso la superficie del campione (5) attraverso la lente obiettivo (4). La luce riflessa dalla superficie in esame attraversa nuovamente (in senso contrario) lo specchio (3) e si concentra nel fuoco (6) della lente obiettivo (4). In questo punto è posto un prisma deflettore (6) in grado di deviare totalmente o parzialmente il segnale luminoso verso la lente oculare (7) che permette la visione ingrandita del preparato. Il segnale può infine essere deviato da uno specchio (8) ed inviato allo schermo fotografico (9) o ad una telecamera per la documentazione.

denso dell'aria (es. vetro): per ragioni fisiche legate a questa differente densità ottica, la luce che attraversa tale mezzo viene deviata (*rifratta*) con angoli dipendenti tra l'altro dalla geometria del mezzo stesso. Usando quindi lenti con geometria controllata (di forma convessa) è possibile concentrare i raggi luminosi riflessi dalla superficie del campione in esame in un punto preciso detto fuoco. Ponendo l'occhio in quel punto sarà possibile vedere l'oggetto stesso sotto un certo angolo solido e il risultato sarà quello di riuscire ad ingrandire virtualmente il preparato.

Uno dei limiti della microscopia ottica è la bassa profondità di campo, ovvero l'incapacità di mettere contemporaneamente a fuoco le parti del campione che giacciono fuori dal piano focale ottimale. Ciò porta alla necessità di lucidare una faccia o una sezione del campione in modo da esporre all'osservatore una porzione piana di preparato.

B.4 SEM

B.4.1 Descrizione dell'apparato

Per ottenere informazioni strutturali e morfologiche del materiale in esame si è fatto uso del *SEM*. Con il SEM, o microscopio elettronico a scansione, è possibile condurre un'indagine di tipo non distruttivo, ottenuta grazie all'interazione di un fascio di elettroni con il campione in esame. Il SEM offre, inoltre, la possibilità di ottenere dati sulla composizione chimica del materiale stesso.

Lo strumento di misura, schematizzato in Figura B.6, è costituito da una colonna elettronica in cima alla quale è collocato l'emettitore di elettroni, rappresentato generalmente attraverso un filamento di tungsteno, che crea il fascio. Seguono poi: un sistema di lenti per la focalizzazione e la scansione del fascio, fenditure per la collimazione, una camera porta campioni e un sistema di rilevazione collegato ad un computer per l'elaborazione dei dati.

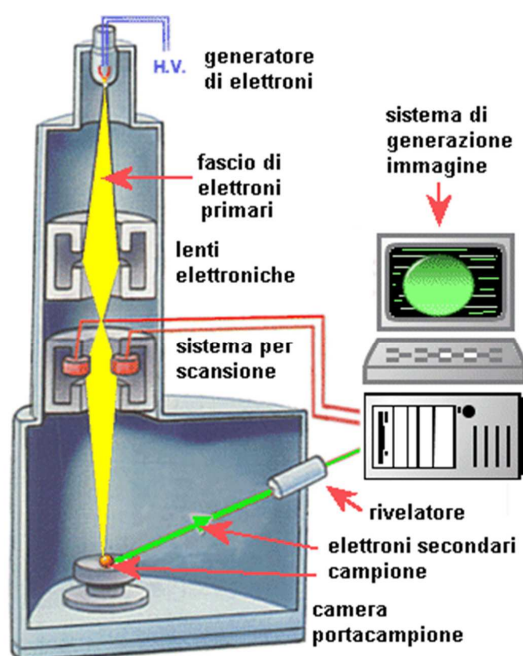


Figura B.6: Schema dell'apparato del SEM.

Il fascio di elettroni incidente sul campione compie un movimento in un piano cartesiano $x - y$ tale che lo scorrimento del pennello elettronico lungo l'asse delle ascisse sia progressivamente traslato lungo le ordinate di un incremento fisso. Tale movimento è sincronizzato con il fascio di elettroni che eccita gli elementi fluorescenti dello schermo, permettendo così la visualizzazione dell'immagine. A differenza del microscopio ottico, che fornisce un'immagine reale del campione, il SEM restituisce un'immagine di tipo virtuale a partire dai segnali emessi dal volume di interazione, grazie proprio alla scansione del fascio elettronico. Tali segnali sono principalmente due:

- gli *elettroni secondari*;
- gli *elettroni retrodiffusi*.

I primi hanno energia pari o inferiore a 50 eV^1 e provengono dall'interazione del fascio primario e degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza del campione. Questi elettroni sono catturati da un rivelatore e convertiti in impulsi elettrici inviati, poi, ad un monitor dove viene eseguita simultaneamente un'analoga scansione. Il risultato di questo processo è un'immagine in bianco e nero ingrandita fino a $200000x$ e con un potere risolutivo fino a 5 nm . In questo modo le immagini SEM sono immediatamente intelligibili ed intuitive da comprendere. Il campione è tenuto sotto vuoto spinto (10^{-5} Torr), deve essere conduttivo (oppure necessariamente metallizzato), per evitare

¹*Elettronvolt (eV)*: unità di misura dell'energia usata in ambito atomico e subatomico. E' definito come l'energia guadagnata (o persa) dalla carica elettrica di un singolo elettrone, quando questo viene mosso nel vuoto tra due punti di una regione in cui ha sede un potenziale elettrostatico, tra i quali vi è una differenza di 1 V .

la produzione di scariche elettrostatiche in grado di disturbare la rivelazione dei secondari.

Gli elettroni retrodiffusi derivano dal fascio primario in seguito all'interazione con i nuclei atomici e sono caratterizzati da un'energia superiore a 50 eV. Essi servono a identificare la presenza di composti diversi in un campione eterogeneo: l'intensità con cui emergono è funzione diretta del numero atomico medio della sostanza investita dal raggio primario.

L'analisi chimica nel microscopio elettronico a scansione viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei *raggi X* generati dal fascio elettronico sul campione, utilizzando un rivelatore a dispersione di energia *EDS* (*spettrometria per dispersione di energia*). L'analisi che viene prodotta può essere sia dell'area ingrandita che, fermando la scansione del fascio elettronico, di un punto di interesse sulla superficie del campione (microanalisi). Dato che la porzione di spazio eccitata dal fascio elettronico, che produce lo spettro X, è un intorno del punto di pochi micron, il SEM + EDS è un potente mezzo di indagine per solidi chimicamente disomogenei a scala microscopica.

L'EDS è stata utilizzata per ricavare la composizione delle fasi intermetalliche presenti nella matrice del materiale, nonché la presenza dei precipitati, carburi e le inevitabili inclusioni. Inoltre il SEM è stato utilizzato per osservare le superfici di frattura dei provini sottoposti a SSRT, in particolare le transizioni tra le zone con frattura inergranulare, transgranulare e duttile.

La preparazione dei campioni da osservare al SEM è la stessa seguita per l'osservazione all'ottico. Va aggiunto che i campioni devono essere anidri, o comunque l'acqua in essi contenuta non deve essere rilasciata nel momento in cui il campione viene portato in vuoto.

I campioni SSRT, come detto, sono stati sottoposti a microscopia elettronica a scansione per ottenere informazioni di tipo morfologico. La preparazione di questi non prevede né inglobatura né lucidatura, ma, per ovvie ragioni, solo la pulitura con acetone e l'asciugatura.

Appendice C

Teoria dei piccoli campioni

L'indagine statistica si occupa dell'analisi di un insieme di individui od oggetti che prendono il nome di *popolazione*, costituito da un numero finito o infinito di unità.

Difficilmente si riesce ad avere una conoscenza esaustiva delle caratteristiche dell'intera popolazione, in questi casi si ricorre all'analisi di una parte di essa detta *campione* (attraverso un procedimento detto *campionamento*). Si indica con n la numerosità del campione e con N quella della popolazione: mentre n è un numero finito N può essere infinito. Per N sufficientemente grande la distribuzione di popolazione può essere approssimata con una gaussiana.

Affinché il campione sia rappresentativo della popolazione ogni unità deve avere la stessa probabilità di estrazione (questo nel caso di N finito), in questo caso il campione è detto *casuale*.

C.1 Stima dell'intervallo di confidenza

Nelle prove sperimentali è noto il solo campione, quindi devono essere stimate la sua media μ , la sua varianza σ^2 e la sua dispersione. Sia allora (x_1, \dots, x_n) un campione piccolo ($n < 30$) estratto da una variabile gaussiana $N(\mu, \sigma^2)$, con i parametri μ e σ^2 incogniti. Gli stimatori *corretti* ed *efficienti* per media e varianza sono rispettivamente \bar{x} e s^2 :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + \dots + x_n}{n}$$

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

Vogliamo trovare un intervallo di confidenza per la media senza conoscere la varianza σ^2 , e senza ricorrere all'espedito di prendere s^2 come vera varianza, che conduce a risultati solo approssimativamente corretti.

Per trovare un intervallo di confidenza per la media si deve calcolare¹

$$P(|\bar{X} - \mu| > \delta)$$

Dividiamo ora per la quantità aleatoria $S/\sqrt{n-1}$ ottenendo

$$P(|\bar{X} - \mu| > \delta) = P\left(\left|\sqrt{n-1} \frac{\bar{X} - \mu}{S}\right| > \sqrt{n-1} \frac{\delta}{S}\right)$$

¹Nel calcolo teorico sostituiamo a \bar{x} , s^2 , che sono numeri relativi ad un particolare esperimento, le corrispondenti variabili aleatorie \bar{X} , S^2 .

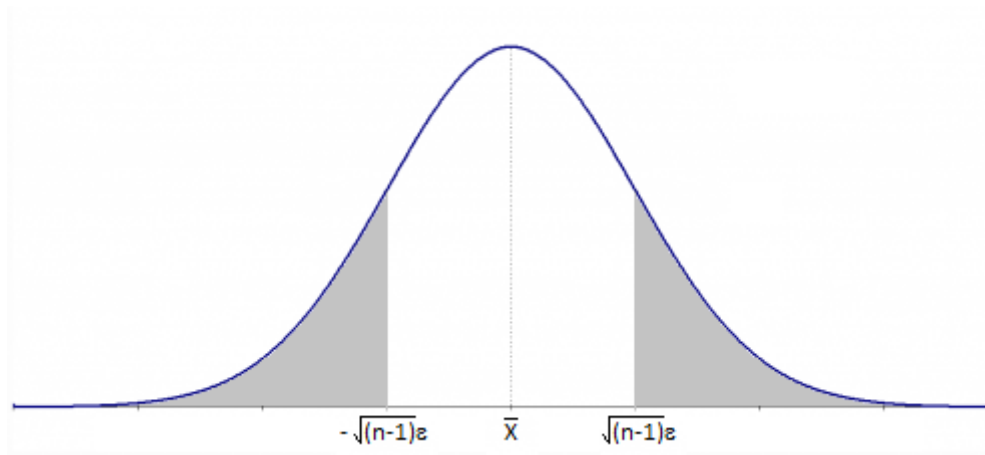


Figura C.1: Rappresentazione del caso a doppia coda.

La variabile aleatoria $\sqrt{n-1} \frac{\bar{X}-\mu}{S}$ ha distribuzione t di Student a $n-1$ gradi di libertà. Se chiamiamo $F_{t(n-1)}(x)$ la funzione di distribuzione cumulata di una $t(n-1)$, viene spontaneo scrivere²:

$$P\left(\left|\sqrt{n-1} \frac{\bar{X}-\mu}{S}\right| > \sqrt{n-1} \frac{\delta}{S}\right) = 2F_{t(n-1)}\left(-\sqrt{n-1} \frac{\delta}{S}\right)$$

Dobbiamo far notare che l'ultima identità non è corretta, in quanto pone uguali un numero ben determinato (la probabilità a primo membro) con la quantità aleatoria $2F_{t(n-1)}\left(-\sqrt{n-1} \frac{\delta}{S}\right)$ (è aleatoria perché dipende da S). Possiamo superare questa difficoltà cambiando il problema da risolvere: invece di calcolare $P(|\bar{X}-\mu| > \delta)$ con δ numero reale fissato, calcoliamo $P(|\bar{X}-\mu| > \varepsilon S)$ con ε numero reale fissato. Così otteniamo (vedi Figura C.1):

$$P(|\bar{X}-\mu| > \varepsilon S) = P\left(\left|\sqrt{n-1} \frac{\bar{X}-\mu}{S}\right| > \sqrt{n-1} \varepsilon\right) = 2F_{t(n-1)}(-\sqrt{n-1} \varepsilon)$$

Nella ricerca dell'intervallo di confidenza, lo scopo non è il calcolo delle probabilità suddette, ma il calcolo degli estremi dell'intervallo per cui tali probabilità risultano piccole in modo prefissato. Dato $\alpha \in (0, 1)$ (che assumeremo piccolo), dobbiamo risolvere l'equazione:

$$\alpha = 2F_{t(n-1)}(-\sqrt{n-1} \varepsilon)$$

da cui risulta immediatamente:

$$\varepsilon = -\frac{1}{\sqrt{n-1}} r_{\frac{\alpha}{2}}$$

dove abbiamo indicato con $r_{\frac{\alpha}{2}}$ il quantile di ordine $\frac{\alpha}{2}$ della distribuzione $t(n-1)$. Infine, poiché α è piccolo, per cui $\alpha/2$ non compare nelle tavole, mentre troviamo $1 - \alpha/2$, come nel caso gaussiano risulta

$$r_{\frac{\alpha}{2}} = -r_{1-\frac{\alpha}{2}}$$

$\forall \alpha \in (0, 1)$ otteniamo:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{n-1}} r_{1-\frac{\alpha}{2}}$$

Otteniamo così il criterio per cui il valore di μ cade nell'intervallo di confidenza

$$\left[\bar{x} - \frac{sr_{1-\frac{\alpha}{2}}}{\sqrt{n-1}}, \bar{x} + \frac{sr_{1-\frac{\alpha}{2}}}{\sqrt{n-1}} \right]$$

²Si ricorda la simmetria della distribuzione $t(n-1)$.

con probabilità $1 - \alpha$.

Questo criterio viene utilizzato leggendo sulle tavole i valori dei quantili; se n è molto grande ($n > 30$) i quantili della $t(n - 1)$ differiscono poco da quelli della $N(0, 1)$.

Bibliografia

- [1] H.J.Nieredau. A new low-carbon 16cr5ni stainless martensitic cast steel. *Stainless steel casting, ASTM STP 756, V.G: Behal and A.S: Melilli Eds., American Society for Testing and Material, pp. 382-393*, 1982.
- [2] Z.Wei F.Xu-dong Z.De-ning, H.Ying. Influence of tempering process on mechanical properties of 00cr13ni4mo supermartensitic stainless steel. *Journal of Iron and Steel Research*, 2010.
- [3] M.Søfferud J.Hjelen G.Rørvik-R.Chiron M.Karlsen, Ø.Grong. Sem/ebds based observations of martensite variant selection and slip plane activity in supermartensitic stainless steels during plastic deformation at elevated, ambient and sub-zero temperatures. *Metallurgical Transaction A*, 40(2):310-320, 2009.
- [4] Gary S.Was. *Fundamental of radiation material science*. Springer.
- [5] ASM International Handbook Committee. *ASM Handbook, Vol.09 - Metallography and Microstructures*. 2004.
- [6] E.Riecke H.J.Grabke. Absorption and diffusion of hydrogen in steels. *Materiali in tehnologije*, 2000.
- [7] NACE International Standard TM0177. Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in sulfidic acid environments. 2005.
- [8] J.Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 1975.
- [9] H.S.Jaeger J.C.Carslaw. *Conduction of heat in solids*. Clarendon Press - Oxford, 1959.
- [10] ASM International Handbook Committee. *ASM Handbook, Vol.13 - Corrosion*. 1997.
- [11] ASTM Standards Practice F 519. Mechanical hydrogen embrittlement evaluation of plating processes and service environments. 2000.
- [12] NACE International Standard TM0198. Slow strain rate test method for screening corrosion-resistant alloys (cras) for stress corrosion cracking in sour oilfield service. 2004.
- [13] J.Y.Lee W.Y.Choo. *Metallurgical Transaction*, 13A, 1982.
- [14] A.Landau D.L.Olson Y.D.Parck, I.S.Maroeef. Retained austenite as a hydrogen trap in steel welds. *Welding Journal*.
- [15] X.Feaugas J.Creus J.Bouhattate-F.Thebault L.Delattre H.Marchebois S.Frappart, A.Oudriss. Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy. *Scripta Materialia*, 2011.
- [16] Structural applications of ferritic stainless steels. 2014.

- [17] W.W.Gerberich J.F.Lessar. Grain size effects in hydrogen-assisted cracking. *Metallurgical Transactions, Vol.7A, 953-960, 1976.*